



# **Utilização do azeite na fritura de alimentos**

**Pedro Gomes Carapinha**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

## **Engenharia Alimentar – Processamento de Alimentos**

Orientador: Professora Doutora Suzana Ferreira-Dias

Co-orientador: Mestre Ana Cristina Vilas Boas Correia

### **Júri:**

Presidente: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Ana Cristina Vilas Boas Correia, Professora Adjunta da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viseu, coorientadora;

Doutora Carla Sofia Ramos Tecelão, Professora Adjunta da Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar do Instituto Politécnico de Leiria;

Doutora Natália Maria Ferreira Rebelo de Melo Osório, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Lisboa, 2012

## **AGRADECIMENTOS**

À amiga, Professora Doutora Suzana Ferreira-Dias pela amizade, disponibilidade, ajuda e força que me deu para acabar este trabalho. Se não fosse assim não o teria acabado certamente.

À minha co-orientadora Professora Cristina Vilas Boas Correia pela amizade, disponibilidade e paciência para me ajudar nos trabalhos de laboratório. Foi muito importante para este trabalho.

Às técnicas de laboratório do Departamento de Agro-indústrias pela ajuda durante os tempos de análises laboratoriais.

Ao Laboratório de Estudos Tecnológicos (LET) pela disponibilidade para realização de análises mais complexas.

Aos meus chefes da ELAIA e da Sovenia que me deram disponibilidade para acabar este trabalho a tempo.

O mais importante, à minha família pelo apoio que sempre me deu durante estes anos de estudante e à exigência que sempre me impôs que foi fundamental para acabar este curso.

# UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

## RESUMO

O azeite tem sido sempre muito utilizado na culinária dos países da bacia mediterrânea, não só pelas suas propriedades organolépticas, mas também pela sua estabilidade oxidativa quando sujeito a aquecimento devido à riqueza em ácidos gordos monoinsaturados e à elevada concentração de antioxidantes naturais.

Foram realizados dois tipos de ensaios de aquecimento para avaliar a termoestabilidade de dois azeites com as designações comerciais de “azeite virgem extra” e “azeite” (mistura de azeite virgem com azeite refinado): um ensaio de aquecimento a 180°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) durante 63 horas e um ensaio de aquecimento com ciclos de fritura de batatas congeladas, durante 45 horas.

Foram avaliados diversos parâmetros físico-químicos nas diferentes amostras de azeites recolhidas durante os ensaios: viscosidade, acidez, índice de peróxidos, *p*-anisidina, absorvências no UV (232 e 270 nm), compostos polares e perfil de ácidos gordos.

Podemos concluir que a termoxidação foi mais acentuada nos ensaios onde foi efectuado apenas o aquecimento a 180°C do que nos ensaios de aquecimento com ciclos de fritura, devido à diminuição da temperatura quando se imergiram as batatas congeladas. O “azeite virgem extra” apresentou maior estabilidade que o “azeite” devido à presença de maiores concentrações de antioxidantes naturais, os quais são eliminados durante a refinação.

**Palavras-chave:** aquecimento, azeite, azeite virgem extra, fritura, termoxidação.

### ABSTRACT

Olive oil has been widely used in the cuisine of the Mediterranean basin, due to its organoleptic properties and also to its oxidative thermostability. ascribed to the richness in monounsaturated fatty acids and high concentration of natural antioxidants.

Two heating trials were performed to evaluate the thermostability of two olive oils with the name: “extra virgin olive oil” and “olive oil” (moisture of virgin olive oil with refined olive oil): one of these trial consisted on heating at 180°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) during 63 hours and the other one was a heating trial with frying periods of frozen potato chips, for 45 hours.

Several physico-chemical parameters were evaluated in the different olive oil samples collected along the experiments: viscosity, acidity, peroxide index, *p*-anisidine, absorbance in the UV (232 and 270 nm), polar compounds and fatty acid profile.

The results showed that oxidation was higher in the samples heated at 180°C than in the corresponding samples from the trials with frying periods due to the decrease in temperature when the frozen potatoes were immersed in the olive oil. The extra virgin olive oil showed more stability than the “olive oil”, due to the presence of higher concentrations of natural antioxidants which are removed during refining.

**Keywords:** heating, olive oil, extra virgin olive oil, frying, thermoxidation.

### EXTENDED ABSTRACT

Deep fat frying process is one of the most currently used when cooking. Not only due to the short time that people have to cook but also due to low cost and attractive characteristics of foods cooked by this method.

Olive oil has always been widely used in the cuisine of the countries of the Mediterranean basin to be appreciated for its organoleptic properties and health benefit. With the appearance of other vegetable oils, more cheaper, the use of olive oil has decreased.

However, the actually consumers are more informed and concerned about health, and the oxidative stability of the olive oil when heated makes this one the healthiest oil for cooking.

The frying leads to degradation of the olive oil, mostly, due to the high temperatures used during this process, and the presence of oxygen and water (not only from the atmosphere but also from the food). This degradation is much greater, as more the oil is used.

The degradation of the oil is due primarily to three factors: the mixture with food, which may cause hydrolysis with formation of free fatty acids; oxygen which is the surface of the oil during frying (this factor increases the oxidative modification) and the high temperatures that are reached (factor that results in thermal changes)

These reactions inevitably reduces the useful life of the oils and directly affect the quality of the final fried product, therefore is very important to know the extent and behavior in the different olive oils.

In this work, two experiments were performed to test the quality of the olive oil with two commercial names: "Extra virgin olive oil" and "olive oil"(moisture of virgin olive oil and refined olive oil). One test consisted of heating at 180 ° C ( $\pm 2$  ° C) for 63 hours with samples taken initially 3 in 3 hours and after 9 9 hours. The second test consisted of heating cycles with fry frozen pre-fried potatoes for 45 hours, with samples taken at 4.5 to 4.5 hours.

To take conclusions were evaluated various physic-chemical parameters: viscosity, acidity, peroxide, p-anisidine index, UV absorbances (232 nm and 270), polar compounds and fatty acid profile in the different samples oils.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

To draw conclusions were evaluated various physical and chemical parameters: viscosity, acidity, peroxide, *p*-anisidine index, UV absorbances (232 nm and 270), polar compounds and fatty acid profile in the different samples of the oils.

The results show the clear difference between the two type of oils. It was concluded that the oxidation was more pronounced in the tests of only heating at 180 ° C than in the heating with cycles of frying. This is due to the decrease in temperature of the oil when immersed the frozen potatoes, which causes a decrease of the speed of thermoxidation.

The extra virgin olive oil, in both experiments, showed greater stability and resistance to degradation reactions due to the higher concentrations of natural antioxidants, which are removed during refining

These measurements showed that the lifetime of extra “virgin olive oil” is higher than “olive oil”, as seen in determining polar compounds, which makes it becomes economically very similar when the consumer have to choose one or the other at the time of buy. The deciding factor should be the health benefits of extra virgin olive oil instead of other oils and vegetable oils for frying process. It is this knowledge that should be appealing to consumers with the increased of health benefits, economic and of consume a product produced in Portugal.

**Key-words:** heating, olive oil, extra virgin olive oil, frying, thermoxidation.

## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT .....	iii
EXTENDED ABSTRACT .....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE QUADROS.....	x
1. ENQUADRAMENTO DO TEMA E OBJECTIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Azeite .....	3
2.1.1. Definição de azeite .....	3
2.1.2. Composição química do azeite .....	5
2.2. Importância dos antioxidantes na saúde.....	11
2.3. Fritura: .....	12
2.4. Principais reacções de degradação do azeite durante a fritura.....	13
2.4.1. Degradação química.....	13
2.4.1.1. Hidrólise.....	13
2.4.1.2. Oxidação.....	14
2.4.2. Degradação física.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	17
3.1. Materiais utilizados .....	17
3.2. Métodos.....	17
3.2.1. Ensaio de aquecimento .....	17
3.2.2. Ensaio de fritura .....	18
3.3. Métodos analíticos.....	18
3.3.1. Viscosidade .....	18
3.3.2. Acidez.....	18
3.3.3. Índice de peróxidos.....	19

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

3.3.4.	Índice de <i>p</i> -anisidina.....	19
3.3.5.	Absorvências no UV .....	19
3.3.6.	Perfil dos ácidos gordos .....	20
3.3.7.	Compostos Polares .....	20
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
4.1.	Viscosidade .....	21
4.2.	Acidez.....	22
4.3.	Índice de peróxidos.....	24
4.4.	Absorvências no Ultra-violeta .....	26
4.5.	<i>p</i> -anisidina .....	29
4.6.	Composição em ácidos gordos.....	31
4.7.	Compostos polares.....	33
5.	CONCLUSÕES.....	36
6.	BIBLIOGRAFIA.....	37



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um triacilglicerol. (Adaptado de Rico e Sánchez, 2006) .....	5
Figura 2: Estrutura do Esqualeno (Adaptado de Schäfer-Schuchardt, 1996) .....	7
Figura 3: Estrutura do $\beta$ -caroteno (Adaptado de Schäfer-Schuchardt, 1996) .....	8
Figura 4: Esquema da reacção de hidrólise dos triacilgliceróis (TAG); diacilgliceróis (DAG); monoacilgliceróis (MAG); ácidos gordos livres (AGL) .....	14
Figura 5: Primeira fase da oxidação: Indução .....	14
Figura 6: Segunda fase da oxidação: Propagação.....	15
Figura 7: Terceira fase da oxidação: Terminação .....	15
Figura 8: Evolução da viscosidade do azeite (AZ) e do azeite virgem extra (AVE) ao longo de 63h de aquecimento a 180°C. ....	21
Figura 9: Evolução da viscosidade do azeite e do azeite virgem extra ao longo de 45h de aquecimento e ciclos de fritura a 180°C. ....	22
Figura 10: Evolução da acidez do “azeite” e do “azeite virgem extra” ao longo de 63 h de aquecimento a 180°C.....	23
Figura 11: Evolução da acidez do azeite (AZ) e do azeite virgem extra (AVE) ao longo de 45 h de aquecimento com ciclos de fritura a 180°C .....	24
Figura 12: Evolução do índice de peróxidos do azeite e azeite virgem extra durante o ensaio de aquecimento.....	25
Figura 13: Evolução do índice de peróxidos do azeite e azeite virgem extra durante o ensaio de aquecimento com ciclos de fritura .....	26
Figura 14: Evolução das absorvências a k232 do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento .....	27
Figura 15: Evolução das absorvências a k270 do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento.....	27
Figura 16: Evolução das absorvências a k232 do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura.....	28
Figura 17: Evolução das absorvências a k270 do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura.....	29
Figura 18: Evolução do valor de <i>p</i> -anisidina ao longo do ensaio de aquecimento.....	30

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Figura 19: Evolução do valor de <i>p</i> -anisidina ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura.....	30
Figura 20: Evolução do teor de compostos polares durante o ensaio de aquecimento	33
Figura 21: Evolução do teor de compostos polares durante o ensaio de aquecimento com ciclos de fritura .....	34
Figura 22: Comparação da viscosidade com os compostos polares .....	35

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

### LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Composição do azeite em ácidos gordos .....	6
Quadro 2: Evolução da composição em ácidos gordos dos azeites no ensaio de aquecimento .....	31
Quadro 3: Evolução da composição em ácidos gordos dos azeites no ensaio de aquecimento com ciclos de fritura.....	32

# 1. ENQUADRAMENTO DO TEMA E OBJECTIVOS

A fritura é um dos processos culinários mais utilizados actualmente, não só pela fácil confecção dos alimentos por este método, mas também devido ao baixo custo e riqueza organoléptica que os alimentos obtêm.

O azeite, pelas suas características organolépticas únicas e por ser um óleo monoinsaturado rico em antioxidantes naturais, o que leva a uma elevada estabilidade oxidativa, foi deste tempos antigos muito utilizado na fritura de alimentos em detrimento de outros óleos e gorduras.

A facilidade que existia antigamente em adquirir este produto, devido aos menores preços, maiores produções, agricultura mais “activa”, entre outros, tem vindo a sofrer alterações. Também as pessoas têm nas últimas décadas abandonado o campo deslocando-se para a cidade, o que leva a uma alteração, não só, no modo de vida destas pessoas, mas também no seu comportamento enquanto consumidores.

Todos estes factores levam a que o consumidor, por informação reduzida e razões económicas, escolha para a sua cozinha outros óleos vegetais, como o óleo de girassol ou de colza, e azeite resultante da mistura de azeite refinado com azeite virgem em detrimento do azeite virgem (Casal *et al.*, 2010). É a escolha fácil e económica.

Na actualidade, o consumidor quer ser mais informado e saber ao certo o que está a comprar. No momento da compra dá-se grande importância à qualidade e benefícios para a saúde que os alimentos podem trazer. Grande parte destas preocupações “saúdáveis” dos consumidores deve-se ao trabalho de investigação desenvolvido nas últimas décadas que permite conhecer melhor os alimentos.

Com este trabalho pretendeu-se avaliar a potencialidade do azeite na sua utilização tradicional na cozinha Portuguesa como óleo de fritura, nomeadamente na fritura de batatas. Foi também objectivo sensibilizar para os benefícios do “azeite virgem extra” comparando-o com o produto comercial designado por “azeite”.

Para tal, foi desenvolvido um trabalho de laboratório em que se compararam dois tipos de azeite, o “azeite virgem extra” e o “azeite” (mistura de azeite refinado com azeite virgem), que foram submetidos a aquecimento e ciclos de fritura durante alguns dias.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

As análises químicas para determinar a evolução da degradação dos dois azeites foram a acidez, o teor de Compostos Polares, o índice de Peróxidos, o índice de *p*-anisidina, a absorvência no ultravioleta e a composição em ácidos gordos. Foi também determinada a viscosidade das diferentes amostras.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Azeite

“Entre as mais antigas árvores que se conhecem, a oliveira (*Olea europaea* L.) tem sido a mais retratada na história. A sacralidade com que a árvore e seus ramos estão associados indica que a cultura é quase tão antiga quanto o próprio Homem. (Fiorino e Griffi, 1992)”

Os historiadores consideram a oliveira como um marcador cultural e uma bússola para explorar o desenvolvimento de culturas e civilizações (Chazau-Gillig, 1994).

“A oliveira é símbolo de riqueza, fama e paz” (Schäfer-Schuchardt, 1996).

Esta veneração à oliveira deve-se às múltiplas utilidades que o azeite trouxe às populações.

Os antigos produziam-no não só para alimentação, mas também como cosmética, utilizações medicinais e no desporto (a fim de manter a flexibilidade muscular, os atletas massajavam-se regularmente com azeite nos ginásios e nas arenas) (Schäfer-Schuchardt, 1996).

Em frescos de faraós de 1100 a. C. podem observar-se, não só ânforas (utilizadas para transporte de grandes quantidades de azeite), como também “*pequenos frascos de vidro ricamente decorados que serviriam para transportar os dispendiosos unguentos e azeites aromáticos*” (Schäfer-Schuchardt, 1996) que poderiam atingir valores muito elevados, o que mostra que já havia interesse por diferentes tipos de azeite e qualidade deste.

#### 2.1.1. Definição de azeite

Segundo o Conselho Oleícola Internacional (COI, 2011), o “*Azeite é o óleo obtido unicamente do fruto da oliveira (*Olea europaea* L.), com a exclusão dos azeites obtidos com solventes ou processos de re-esterificação e de qualquer mistura com óleos de outra natureza*”.

A diferença entre o azeite e outros óleos vegetais comuns está relacionada com o facto de o azeite ser obtido por processos físicos, maioritariamente por meio de

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

processos de pressão a frio ou centrifugação, sem serem submetidos à refinação – azeite virgem - mantendo portanto uma maior quantidade de importantes componentes bioactivos das azeitonas (Casal *et al.*, 2010)

O azeite é comercializado em conformidade com as seguintes designações e definições:

**Azeites virgens** são os óleos obtidos a partir do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros processos físicos, em condições, nomeadamente térmicas, que não alterem o azeite, e que não tenham sofrido outros tratamentos além da moenda, decantação, centrifugação e filtração.

- **Azeites virgens aptos para consumo**, tal como eles são, incluem:
  1. **Azeite virgem extra**: azeite virgem cuja acidez livre, expressa em ácido oleico, é não superior a 0,8 gramas por 100 gramas;
  2. **Azeite virgem**: azeite virgem cuja acidez livre, expressa em ácido oleico, é inferior a 2 gramas por 100 gramas.
  3. **Azeite virgem comum**: azeite virgem cuja acidez livre, expressa em ácido oleico, é inferior a 3,3 gramas por 100 gramas.
- **Azeites virgens não aptos para consumo**, tal como eles são, designados por azeite virgem lampante, é azeite virgem cuja acidez livre, expressa em ácido oleico é superior a 3,3 gramas por 100 gramas. Este azeite é destinado à refinação ou à utilização técnica.

**Azeite Refinado** é o azeite obtido a partir de azeites virgens por métodos de refinação que não leva à alteração inicial dos acilgliceróis. Tem uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,3 gramas por 100 gramas. Não é directamente vendido ao público.

**Azeite** é o óleo que consiste na mistura de azeite refinado com azeite virgem não lampante para consumo, tal como são. Tem uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 1 grama por 100 gramas. (Conselho Oleícola Internacional, 2011).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

### 2.1.2. Composição química do azeite

Uma vez que o azeite é um produto natural, este tem uma composição química variável. (Gimeno *et al.*, 2002).

A variedade e o grau de maturação das azeitonas, bem como as condições agronómicas (solo e condições climáticas) e características tecnológicas de produção têm influência na composição final do azeite, (Gutiérrez e Carretero, 2010) e determinam o nível de antioxidantes presentes. (Gimeno *et al.*, 2002).

Podemos dividir o azeite em 2 fracções:

- **Componentes maiores:** triacilgliceróis, ácidos gordos, mono- e diacilgliceróis;
- **Componentes menores:** hidrocarbonetos, fosfolípidos, esteróis, álcoois alifáticos, ceras, compostos fenólicos, pigmentos, vitaminas, tocoferóis, compostos voláteis e aromáticos.

#### 2.1.2.1. Componentes maiores

##### Triacilgliceróis

Os triacilgliceróis são o principal constituinte do azeite. Estas macromoléculas são ésteres que resultam da união de uma molécula de glicerol com três ácidos gordos livres (fig. 1).

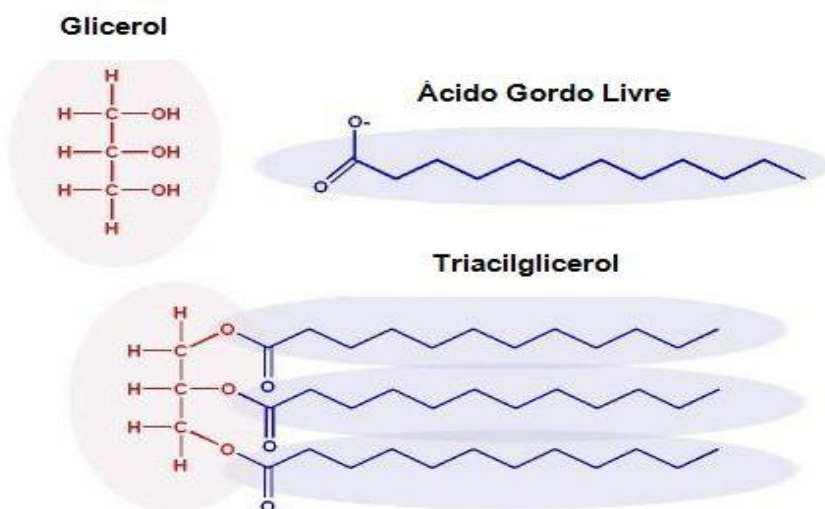


Figura 1: Estrutura de um triacilglicerol. (Adaptado de Rico e Sánchez, 2006)



## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

98% do azeite é constituído por triacilgliceróis, sendo o ácido oleico o seu ácido gordo mais abundante (Gimeno *et al.*, 2002) seguido de outros como o ácido palmítico, linoleico, esteárico e palmitoleico e alguns em quantidades menores como o linolénico, araquídico, beénico, lignocérico e gadoleico (Quadro 1). (Boskou, 1996).

Quadro 1: Composição do azeite em ácidos gordos

Ácido Gordo	Número de átomos de carbono e número de ligações duplas	Limites aceites pelo Codex Alimentarius (% m/m de ésteres metílicos)
Oleico	C18:1	55,0 – 83,0
Palmítico	C16:0	7,5 – 20,0
Linoleico	C18:2	3,5 – 21,0
Esteárico	C18:0	0,5 – 5,0
Palmitoleico	C16:1	0,3 – 3,5
Linolénico	C18:3	< 1,5
Lignocérico	C24:0	<1,0
Araquídico	C20:0	< 0,8
Beénico	C22:0	<0,3

Fonte: Conselho Oleícola Internacional, 2011

A maior parte dos ácidos gordos presentes no azeite são insaturados, com maior incidência de ácidos gordos monoinsaturados (ácido oleico). Alguns estudos revistos por Mensink e Katan (1992) atribuem uma relação directa entre a diminuição do colesterol (LDL – lipoproteínas plasmáticas de baixa densidade) e a ingestão de ácidos gordos monoinsaturados. Além disso os ácidos gordos monoinsaturados aumentam os níveis das lipoproteínas plasmáticas de alta densidade (HDL), vulgarmente denominado “colesterol bom”, mais que os ácidos gordos polinsaturados. (Vosioli *et al.*, 2002).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

### Mono- e diacilgliceróis

O azeite além de ser constituído maioritariamente por triacilgliceróis também contém mono- e diacilgliceróis.

A presença dos diacilgliceróis, deve-se em parte a uma biossíntese incompleta (1,2-diacilgliceróis), mas principalmente à hidrólise do azeite (1,3-diacilgliceróis). Estes compostos variam no azeite entre 1 e 2,8%.

A relação entre 1,2-diacilgliceróis e 1,3-diacilgliceróis é alterada consoante as condições de armazenamento. Os 1,2-diacilgliceróis presentes no azeite acabado de extrair têm tendência a isomerizar-se para a forma mais estável 1,3-diacilgliceróis. Esta reorganização provoca uma mudança considerável das concentrações de ambos, o que nos permite saber as condições de armazenamento e a idade de certos azeites.

Os monoacilgliceróis representam uma quantidade muito menor <0,25%. (Gutiérrez e Carretero, 2010)

### 2.1.2.2. Componentes menores

Os componentes menores (fracção insaponificável) são de grande importância devido aos seus benefícios para a saúde, no tempo de vida útil e nas características organolépticas únicas dos azeites. (Beltran *et al.*, 2005)

### Hidrocarbonetos

No azeite, há dois hidrocarbonetos que estão presentes em quantidades consideráveis, o esqualeno e o  $\beta$ -caroteno.

O esqualeno é um hidrocarboneto insaturado com 30 átomos de carbono ( $C_{30}H_{50}$ ) que é precursor da biossíntese dos esteróis e representa cerca de 40% da fracção insaponificável (fig. 2) (Boskou, 1996; Gutiérrez e Carretero, 2010).

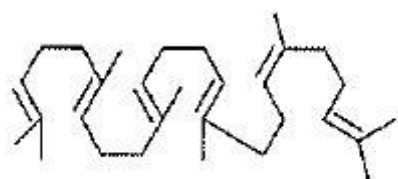


Figura 2: Estrutura do Esqualeno (Adaptado de Schäfer-Schuchardt, 1996)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

O  $\beta$ -caroteno ( $C_{40}H_{56}$ ) está em concentrações entre os 0,5 e os 4 mg/kg. Este é o precursor da Vitamina A (por quebra de dupla ligação) e é também um pigmento de cor laranja (fig. 3). (Gutiérrez e Carretero, 2010)

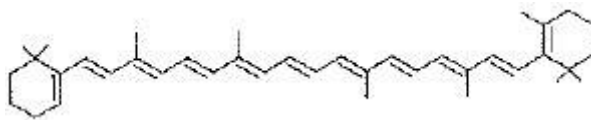


Figura 3: Estrutura do  $\beta$ -caroteno (Adaptado de Schäfer-Schuchardt, 1996)

### Fosfolípidos

Os azeites virgens contêm fosfolípidos na gama de 40-135 mg / kg [91]. A actividade antioxidante dos fosfolípidos foi atribuída à sua capacidade de alterar os metais, e assim inactivar o seu efeito pró-oxidante. Além disso, os fosfolípidos podem actuar em sinergia com os compostos fenólicos e os tocoferóis contribuindo para melhorar a sua capacidade antioxidante (Hudson e Ghovami 1984).

No entanto, a sua presença a uma concentração baixa (<0,01%), pode melhorar a estabilidade do azeite na fritura, nomeadamente ao nível de formação de espumas e cor do meio de fritura (Kochhar, 2001).

### Esteróis

Os esteróis com maior presença no azeite são o  $\beta$ -sitosterol (75-90% dos esteróis totais),  $\Delta$ -5-avenasterol e campesterol.

Os esteróis no azeite podem ocorrer na forma livre, ou esterificados com ácidos gordos. Os valores normalmente admitidos para os esteróis totais são 100-200 mg/100g (Boskou e Morton, 1975; Calapaj *et al.*, 1993; Paganuzzi, 1985; Boskou e Vlachopoulou, 1986; Morchio *et al.*, 1987; Grob *et al.*, 1990). Os esteróis totais estão relacionados com a acidez livre. Azeites com uma alta percentagem de acidez também apresentam altos valores de esteróis totais.

Os esteróis totais estão relacionados com a qualidade do azeite e com a sua genuidade. A partir da concentração de cada tipo de esteróis, conseguimos saber se o azeite é genuíno ou não. (Boskou, 1996)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

### Álcoois alifáticos

Os álcoois alifáticos são uma importante classe dos constituintes menores pois podem ser utilizados como critério de diferenciação de vários tipos de azeite. As diferentes concentrações dos diferentes álcoois são características da variedade de azeitona e da região em que é produzido o azeite (Boskou, 1996). Os principais álcoois presentes no azeite são o docosanol, tetracosanol, hexacosanol e o octacosanol (Tiscornia *et al.*, 1982). O conteúdo em álcoois alifáticos no azeite, normalmente, não excede os 35 mg/100g de azeite (Boskou *et al.*, 1983; Frega *et al.*, 1992; Paganuzzi, 1979).

### Ceras

As ceras são ésteres de ácidos gordos com álcoois de cadeia longa de elevado ponto de fusão.

Estes compostos representam uma pequena fracção do azeite virgem, não excedendo 35mg/100g. (Mariani *et al.*, 1992), Contudo em óleo de bagaço de azeitona, obtido não só por processos mecânicos mas também por processos químicos, a quantidade de ceras aumenta consideravelmente sendo esta diferença de quantidades utilizada para a distinção entre o azeite e o óleo de bagaço de azeitona.

As principais ceras detectadas em azeites são os ésteres C-36, C-38, C-40, C-42, C-44 e C-46. (Boskou, 1996)

### Compostos fenólicos

O azeite virgem é consumido sem ser refinado o que leva a que contenha vários compostos não saponificáveis, especialmente fenóis, que são geralmente removidos na operação de refinação. (Caruso *et al.*, 1999; Ragazzi e Veronese, 1973).

Os polifenóis são os antioxidantes mais abundantes na nossa dieta. Vários estudos comprovam a sua capacidade antioxidante no que respeita à oxidação, provocada por radicais livres e outras espécies reactivas (Soler-Rivas *et al.*, 2000), e à oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (Andrikopoulos *et al.*, 2002).

O consumo de azeite rico em polifenóis tem sido associado ao menor risco de doenças cardíacas (Keys, 1995; Simopoulos, 2001; Tapiero *et al.*, 2002; Trichopoulou

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Lagiou, 1997) e alguns tipos de cancro (Simopoulos, 2001; Trichopoulou e Lagiou, 1997).

### Pigmentos

A cor do azeite está relacionada com a sua composição em pigmentos, que é considerada um parâmetro de qualidade (Mínguez *et al.*, 1991) e é um dos factores que influencia a escolha dos consumidores. Os pigmentos estão relacionados com os processos de autooxidação e pró-oxidação no azeite. Os pigmentos clorofilinos mostram actividade antioxidante no escuro mas pró-oxidante quando o azeite é exposto à luz. (Endo *et al.*, 1984, Fakourelis *et al.*, 1987)

Geralmente, a formação de pigmentos aumenta com o tempo de fritura, independentemente das condições em que esta ocorre. Dai resulta o escurecimento do azeite quando exposto ao aquecimento. (Aladedunye e Przybylski, 2009)

O azeite virgem tem um espectro de cores que varia desde o amarelo esverdeado até ao dourado, dependendo da variedade e do grau de maturação do fruto.

Os azeites podem ser compostos por duas classes de pigmentos naturais: (a) clorofilas a e b e feofitinas a e b e (b) carotenoides.

Estes pigmentos são responsáveis pela cor. O seu conteúdo no azeite pode variar entre 1 e 20 ppm. Se o azeite for extraído de azeitonas maduras (pretas), a feofitina é praticamente o único pigmento presente. Pelo contrário, a clorofila predomina nas azeitonas mais verdes e vai diminuindo com o amadurecer das azeitonas

Quanto aos carotenoides, os mais presentes no azeite são a luteína, o  $\beta$ -caroteno, violaxantina e neoxantina. A sua concentração no azeite varia entre 1 e 20 ppm e aumenta com o grau de maturação das azeitonas. (Boskou, 1996)

### Vitaminas

As vitaminas lipossolúveis que podemos encontrar nos Azeites são: vitamina A, vitamina D, vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) e vitamina K. (Ferreira-Dias, 2010)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

### **Tocoferóis**

Nos azeites, a Vitamina E é representada pelos tocoferóis (Boskou, 1996); estes antioxidantes inibem a oxidação LDL (Jialal *et al.*, 1995) e apresentam outros benefícios nutricionais (Gottstein e Grosch, 1990; Meydani e Tengerdy, 1993; Meydani, 1997; Stampfer *et al.*, 1993).

### **Compostos voláteis e aromáticos**

Foram identificados mais de 100 compostos aromáticos no azeite. Eles são: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ésteres, fenóis e seus derivados e terpenos oxigenados. A contribuição de alguns para o aroma e sabor do azeite são muito pequenas devido às suas concentrações (Boskou, 1996).

## **2.2. Importância dos antioxidantes na saúde**

As frutas e vegetais, incluindo as azeitonas, estão continuamente expostas a ambientes de stress, tais como, radiação UV e temperaturas relativamente altas (comum na bacia do Mediterrâneo) e, portanto, necessitam de uma variedade de compostos, por exemplo, antioxidantes, para preservar a sua integridade (Visioli *et al.*, 2002). Estes compostos, da mesma forma que protegem as frutas e vegetais, também no organismo humano desempenham uma função pró-vida.

O azeite é geralmente a fonte principal de lipídios na dieta mediterrânica, sendo utilizado como tempero para saladas e na fritura, entre outros. Vários estudos suportam uma relação entre a dieta mediterrânica (rica em antioxidantes) e uma menor incidência de algumas doenças importantes da actualidade (Kalogeropoulos, *et al.*, 2007) incluindo o cancro (Assmann *et al.*, 1997) e doenças cardiovasculares (Covas, 2007), existindo vários autores que defendem que a incidência de arteriosclerose é mais baixa em populações que utilizam o azeite como a sua principal fonte de gordura (Assmann *et al.*, 1997; Caruso *et al.*, 1999; Mancini *et al.*, 1995).

As suas propriedades benéficas estão associadas com a riqueza em ácidos gordos monoinsaturados, mas os outros compostos minoritários também têm um papel importante. (Varela e Ruiz-Roso, 2000).

Os antioxidantes são compostos capazes de estabilizar ou desactivar os radicais livres antes que estes ataquem as células e outros alvos biológicos. Portanto, a sua

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

disponibilidade é crucial para a manutenção óptima da saúde celular e do bem-estar (Percival, 1998).

### 2.3. Fritura:

A fritura, que é o processo em que o alimento é imerso num óleo ou numa gordura quente, é considerada a mais antiga e comum operação unitária usada na confeccção de alimentos, especialmente na zona mediterrânica. O objectivo da fritura é selar os alimentos por imersão no azeite quente, para que todos os sucos e flavours do alimento fiquem retidos dentro da crosta estaladiça que envolve o alimento.

Este é um dos processos culinários mais utilizados no mundo, tanto para preparação doméstica de alimentos, como para preparação industrial. Os alimentos fritos têm propriedades organolépticas e sensoriais únicas, incluindo o flavour, textura, e aparência, o que os torna muito apetecíveis pelos consumidores. Além disto, este processo reduz consideravelmente o tempo de confecção e é considerado que a perda de nutrientes é igual ou até mesmo menor que com outros processos culinários (Casal *et al.*, 2010).

É um método intenso que leva a múltiplas reacções químicas no meio de fritura e gera grande número de compostos químicos (Belitz *et al.*, 2004), a maioria destes compostos são não-voláteis, ou seja, permanecem no azeite afectando as suas propriedades físicas (Tyagi and Vasishtha, 1996; Gertz, 2000). Estas alterações nas propriedades físicas dos óleos e gorduras durante a fritura foram utilizadas durante muito tempo como indicadores da deterioração química do meio de fritura. (Gutiérrez *et al.*, 1988; Stier, 2004).

A qualidade dos alimentos cozinhados por este método depende não só das condições de fritura, tais como, a temperatura a que está o meio de fritura, o tempo de fritura, dimensão do alimento e volume do azeite, mas também do tipo de azeite e alimentos utilizados (Varela, 1994). A composição química inicial do azeite e as suas propriedades físicas também têm influência no processo de fritura. Usualmente, podem ser utilizados vários óleos para fritar, como por exemplo, óleo de palma, óleo de milho, óleo de soja e óleo de girassol. Os óleos de milho, amendoim e azeites são utilizados como uma fonte estável de ácidos gordos polinsaturados devido ao seu baixo teor em ácido linoleico. Uma vez que o meio de fritura deve ser pobre em ácidos gordos livres e em compostos polares, o azeite virgem extra é uma opção muito interessante quando se pensa em fritar (Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Entre as gorduras e óleos de fritura, o azeite virgem extra é único, pois é muito rico em ácidos gordos monoinsaturados e porque contém quantidades importantes de micronutrientes com propriedades nutricêuticas, tais como o esqualeno, polifenóis, terpenos e tocoferóis (Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

### **2.4. Principais reacções de degradação do azeite durante a fritura**

#### **2.4.1. Degradação química**

As altas temperaturas usadas durante a fritura, na presença de oxigénio e água (não só da atmosfera como do alimento), induzem importantes alterações químicas no azeite (Casal *et al.*, 2010) sendo esta degradação tanto maior, quanto mais utilizado é. Isto é devido principalmente a três factores: a mistura com o alimento, que pode causar hidrólise com a formação de ácidos gordos livres; o oxigénio que está à superfície do azeite durante a fritura (este factor aumenta a alteração oxidativa) e as altas temperaturas que são atingidas (factor que resulta em alterações térmicas) (Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008). O tipo e qualidade do óleo, as propriedades do alimento, e o rácio alimento/óleo, entre outros parâmetros, são factores a ter em conta como influência nestas reacções de degradação dos azeites e outros meios de fritura (Casal *et al.*, 2010)

Estas reacções reduzem inevitavelmente o tempo de vida útil dos óleos e afectam directamente a qualidade final do produto frito (Kochhar, 2001), sendo assim muito importante saber a sua extensão e comportamento nos diferentes tipos de meios de fritura.

##### **2.4.1.1. Hidrólise**

A humidade e a temperatura, que fazem parte da operação de fritura, levam à reacção de hidrólise produzindo diacilgliceróis (DAG) e ácidos gordos livres (AGL) a partir dos triacilgliceróis (TAG). Os diacilgliceróis formados podem ainda ser hidrolisados em monoacilgliceróis (MAG) e estes em glicerol e ácidos gordos livres (fig4).



## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

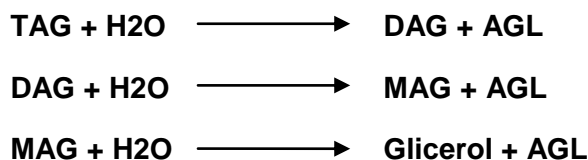


Figura 4: Esquema da reacção de hidrólise dos triacilgliceróis (TAG); diacilgliceróis (DAG); monoacilgliceróis (MAG); ácidos gordos livres (AGL)

A principal consequência desta reacção é o aumento da acidez.

Os ácidos gordos, são muito reactivos e com características de sabor e cheiro muito acentuadas quando são de cadeia curta. Contudo, grande parte deles são volatilizados e removidos do azeite pelo vapor gerado na fritura.

### 2.4.1.2. Oxidação

O aquecimento na presença de oxigénio causa a conversão parcial de óleos e gorduras em compostos voláteis, derivados da oxidação não-voláteis e substâncias diméricas, poliméricas e cíclicas (Tyagi e Vasishtha, 1996)

Cada óleo vegetal tem a sua estabilidade contra a oxidação, dependendo da composição em ácidos gordos, particularmente do grau de insaturação, e dos conteúdos e composição dos componentes menores, tais como tocoferóis, certos esteróis, hidrocarbonetos (esqualeno), carotenóides e polifenóis (Kochhar, 2001).

A reacção de oxidação é descrita como tendo 3 fases:

Numa primeira fase, a **Indução**, dá-se a perda de um radical hidrogénio ( $\text{H}^\bullet$ ) no carbono  $\alpha$  de ácidos gordos insaturados (RH), numa reacção catalisada por metais, aquecimento ou luz (Kochhar, 1993) (fig. 5).



Figura 5: Primeira fase da oxidação: Indução

Na segunda fase, a **Propagação**, os radicais livres, formados durante a indução, reagem com o oxigénio disponível para formar radicais livres de peróxidos ( $\text{ROO}^\bullet$ ). Estes radicais vão posteriormente reagir com novos ácidos gordos para produzir

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

hidroperóxidos e mais radicais livres, desencadeando um mecanismo de propagação (Kiritsakis e Markakis, 1987) (fig. 6).



Figura 6: Segunda fase da oxidação: Propagação

À última fase da oxidação dá-se o nome de **terminação** pois este círculo de reacções vai acabar quando se esgotarem os ácidos gordos ou os radicais livres se inactivarem entre si. (Kiritsakis & Markakis, 1987) (fig. 7)

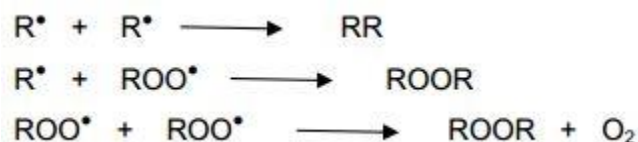


Figura 7: Terceira fase da oxidação: Terminação

O estado de oxidação é um indicador da qualidade e tempo de vida útil dos óleos (Guillén e Cabo, 2002); este pode ser avaliado utilizando várias técnicas analíticas dependendo da complexidade das reacções químicas envolvidas na oxidação e da diversidade de compostos produzidos (Gunstone, 1984).

As técnicas mais utilizadas incluem métodos analíticos, de análise instrumental, e testes indirectos. Os métodos analíticos estudam a quantidade e composição dos compostos primários (Hidroperóxidos e dienos conjugados) e secundários de oxidação (aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos), as outras técnicas avaliam a perda de ácidos gordos insaturados, vitaminas e antioxidantes normalmente presentes nos óleos (Gray, 1978).

O ranço causado pela oxidação ou auto oxidação não pode ser parado por diminuição da temperatura de armazenamento pois é uma reacção química com baixa energia de activação (Naz *et al.*, 2005).

A degradação térmica dos lípidos conduz também à formação dos produtos de elevada massa molecular, tal como os compostos polares e os triacilgliceróis poliméricos (Pokorny, 2002).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

A formação de compostos polares está relacionada fortemente com as etapas preliminares e secundárias da oxidação e o teor destes compostos nos óleos que foram utilizados no processo de fritura tem sido usado como parâmetro da avaliação da qualidade desses óleos. De acordo com a legislação portuguesa o valor de 25% (m/m) tem sido o máximo legal permitido nos óleos utilizados para a fritura (Portaria nº. 1135/95).

### **2.4.2. Degradação física**

A exposição a factores como a luz, temperatura, presença de água e oxigénio leva também a alterações físicas: a cor escurece, a viscosidade aumenta e aparece algum fumo (Paul & Mittal, 1997).

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais utilizados

**Azeite Extra Virgem:** para os procedimentos experimentais foi utilizado um azeite da Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz (CARMIM) embalado num garrafão de 5 litros e rotulado como Azeite Virgem Extra e com uma acidez de 0,35%

**Azeite:** para o trabalho laboratorial realizado com Azeite Virgem foi utilizado azeite da marca Auchan, rotulado como Azeite e com uma acidez de 0,82%

Todos os reagentes utilizados eram de grau *p.a.* e obtidos de diferentes fornecedores.

Os ensaios de aquecimento e de fritura foram realizados em duas fritadeiras eléctricas da marca Moulinex, com uma capacidade de 2 litros, e que só foram abertas durante a tirada da amostra, estando o restante tempo, de aquecimento e fritura, fechadas.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Ensaio de aquecimento

Para os ensaios de aquecimento colocaram-se, em simultâneo, 2 litros de Azeite Extra Virgem e 2 litros de Azeite em 2 fritadeiras iguais da marca Moulinex com capacidade de 3 litros. Antes de ligar as fritadeiras, foram retiradas as amostras correspondentes ao tempo 0h. Promoveu-se o aquecimento das fritadeiras até aos 180°C e começou-se a contar o tempo. A cada 3 horas de aquecimento foram retiradas amostras dos dois azeites e colocadas em frascos de cor escura, com capacidade de 20 ml, para não deixar passar luz.

Todas as amostras foram recolhidas com recurso a uma pipeta de vidro. Para que o azeite se alterasse o mínimo possível, foram utilizados frascos de vidro de cor escura e tampa inviolável. Além destas precauções foram também seladas as tampas com filme de parafina e rotulados com o tempo e código da amostra correspondente.

Depois de arrefecidas, as amostras foram devidamente seladas e colocadas no congelador a -18°C até serem analisadas. Depois de retirada a amostra das 27 horas

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

o ciclo de aquecimento passou de 3 para 9 horas, sendo assim retiradas mais 4 amostras até às 63 horas.

### 3.2.2. Ensaio de fritura

Para o ensaio de fritura foi utilizado o mesmo método de aquecimento com a diferença que antes de retirar cada amostra, foram fritas 200 gramas de Batatas congeladas em palitos. As batatas foram pesadas antes e depois de fritas. Foram retiradas amostras, de 4,5 em 4,5 horas, até às 45 horas de fritura, conforme descrito para os ensaios de aquecimento.

### 3.3. Métodos analíticos

#### 3.3.1. Viscosidade

Para medição da viscosidade foi utilizado um viscosímetro de Brookfield, modelo DV-1+, com o Spindle S31 tendo as amostras sido mantidas a uma temperatura constante de 30°C, com recurso a uma bomba de circulação de água aquecida.

Foram retirados valores de viscosidade a 60 e a 100 rpm de todas as amostras dos dois ensaios.

#### 3.3.2. Acidez

“A quantidade de ácidos gordos livres é um factor importante de qualidade e foi muito explorado para servir de critério de classificação de azeites em vários graus comerciais” (Boskou, 1996)

Para determinação da acidez das diversas amostras dos dois tipos de azeite foi utilizado o método de neutralização, por intermédio de solução alcalina de NaOH titulada, dos ácidos gordos livres numa toma da gordura dissolvida na mistura dissolvente éter etílico:etanol 95% (1:1;v:v), tal como descreve a norma NP-903. A acidez é expressa em percentagem de ácido oleico.

### 3.3.3. Índice de peróxidos

Entende-se por Índice de Peróxidos, a quantidade de oxigénio activo, expressa em miliequivalentes, contido em um quilograma de gordura

O I.P. foi determinado segundo a norma NP-904, que consiste na determinação do índice de peróxidos por oxidação do iodeto de potássio, em meio acético, pelo oxigénio activo duma massa conhecida de gordura e determinação da correspondente quantidade libertada de iodo, por solução titulada de tiosulfato de sódio, na presença do amido como indicador.

### 3.3.4. Índice de *p*-anisidina

Este método vem complementar a informação obtida com as determinações do Índice de Peróxidos.

Para a determinação de compostos secundários de oxidação pelo método da *p*-anisidina foi utilizado o procedimento laboratorial descrito na NP-1819, que consiste na leitura, no espectrofotómetro, da absorvência a 350nm duma solução da amostra de azeite com isso-octano (0,2 g/l)

### 3.3.5. Absorvências no UV

Este método de análise tem sido muito utilizado para determinar a qualidade e autenticidade do azeite.

As absorvências ou densidades de transmissão interna no ultravioleta são essencialmente índices de alteração de uma gordura. Para a determinação destas alterações foi utilizado o método descrito na norma NP-970, que consiste na determinação em espectrofotómetro das absorvências em solução em iso-octano.

As absorvências a 232 nm estão relacionadas com a determinação de dienos conjugados e produtos primários de oxidação, tendo os produtos secundários de oxidação (aldeídos, cetonas e ácidos gordos de cadeia curto) sido determinados por leituras a 270 nm.

### 3.3.6. Perfil dos ácidos gordos

O perfil de ácidos gordos foi determinado na forma de ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG's). As determinações foram realizadas com recurso à cromatografia gasosa num PerkinElmer *Autosystem* equipado com detector de ionização de chama e um injector "Split/splitless". A coluna de sílica capilar (60m x 0,25mm) foi utilizada com a programação de temperatura: temperatura inicial do forno a 170°C durante 45 minutos e depois foi aumentada (7.5°C/min) até aos 260°C. Foi utilizado hélio como gás de transporte, com uma taxa de fluxo de 2mL/min. O volume de amostra injectado foi 0.5 µL. Estas determinações foram realizadas no Laboratório de Estudos Técnicos (LET).

### 3.3.7. Compostos Polares

Os compostos polares foram determinados pelo método de separação por cromatografia em coluna de sílica gel segundo a Norma Portuguesa NP EN ISO 8420.

Este é um método aprovado pela IUPAC e AOACS. O teor de compostos polares é determinado dissolvendo 2,5g do azeite em éter de petróleo/ éter dietílico numa mistura de 87:13 (v:v). A amostra é eluída numa coluna de sílica gel onde os compostos polares são absorvidos pela sílica. Depois da evaporação do solvente, os compostos não polares, são pesados e determinados, por diferença, os compostos polares (Perkins e Erickson, 1996)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Viscosidade

A viscosidade aumenta em ambos os azeites com os tempos de aquecimento e de fritura (fig. 8 e 9). A principal causa deste acontecimento é a polimerização com formação de moléculas maiores (Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008).

Durante a fritura e aquecimento, as reacções de oxidação, polimerização e hidrólise ocorrem no azeite dando origem a vários produtos destas reacções. As macromoléculas, formadas por polimerização, fazem com que os espaços intermoleculares se reduzam, fenómeno este que faz aumentar a viscosidade (Kalogianni *et al.*, 2011)

Segundo Sánchez-Gimeno *et al.* (2008) a viscosidade é um bom índice de degradação do azeite visto estar bem relacionada com o teor de compostos polares (c.f. 4.7).

Nos ensaios de aquecimento, a viscosidade aumenta com o tempo de aquecimento, de forma não linear em ambos os azeites (fig. 8), sendo este aumento mais marcado no “azeite virgem extra” após cerca de 27h de aquecimento. Os resultados obtidos são semelhantes aos descritos por Sánchez-Gimeno *et al.* (2008).

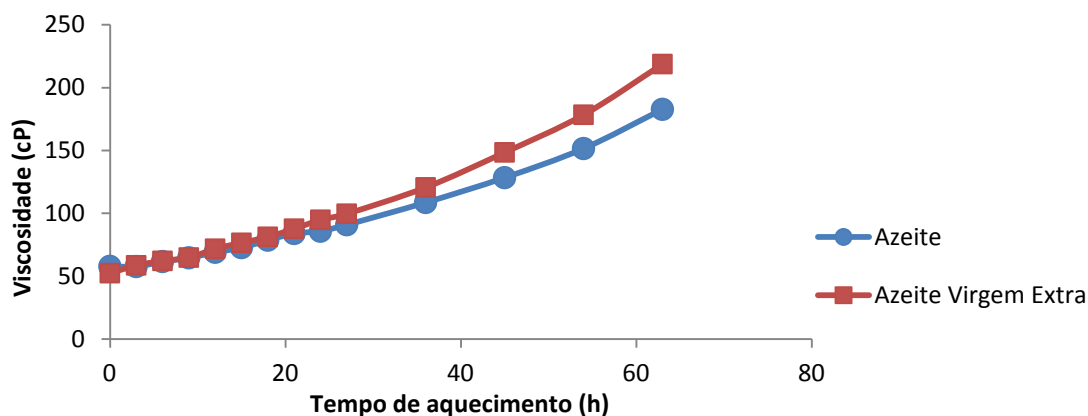


Figura 8: Evolução da viscosidade do azeite (AZ) e do azeite virgem extra (AVE) ao longo de 63h de aquecimento a 180°C.

No ensaio de fritura é também evidente o aumento da viscosidade com o tempo de aquecimento como observado por Kalogianni *et al.* (2011). Contudo, este aumento é menos acentuado do que o observado nos ensaios só de aquecimento (fig. 9).



## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Segundo Belitz et al (2004), a presença do alimento irá influenciar a viscosidade do meio. A fritura leva, como já descrito, a várias reacções que formam compostos que fazem aumentar o teor de ácidos gordos saturados do azeite, aumentando assim a viscosidade do mesmo. Alguns destes compostos podem migrar para o alimento. Este fenómeno explica, em parte, o aumento menos acentuado da viscosidade no ensaio de fritura, quando comparado com o ensaio só de aquecimento.

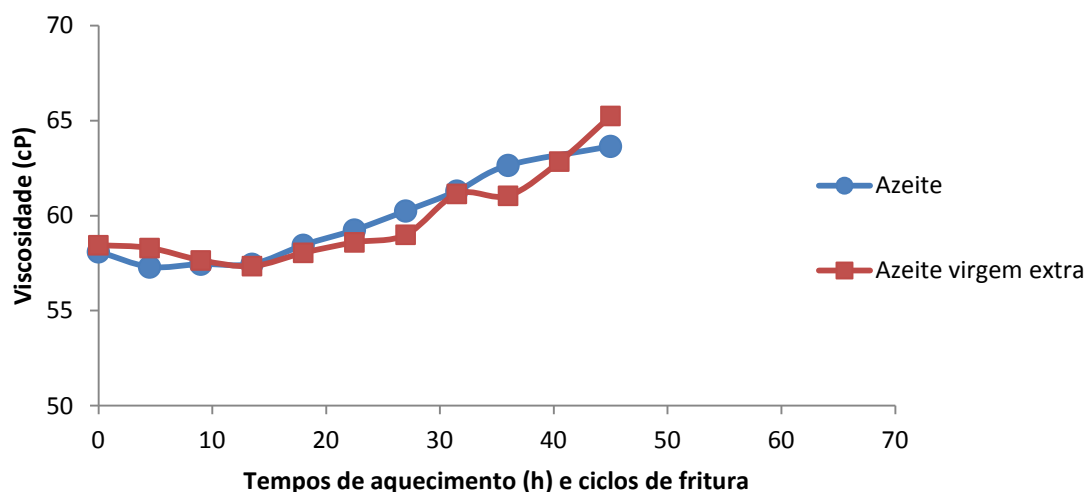


Figura 9: Evolução da viscosidade do azeite e do azeite virgem extra ao longo de 45h de aquecimento e ciclos de fritura a 180°C.

### 4.2. Acidez

Tal como esperado, foi verificado um aumento da acidez (expressa em percentagem de ácido oleico livre) para ambos os azeites, tanto ao longo dos ensaios de aquecimento como dos de aquecimento com ciclos de fritura (fig. 10 e 11). Este aumento é consequência da hidrólise dos triacilgliceróis, que leva ao aumento do teor de AGL, mas também da formação de compostos secundários de oxidação.

A acidez inicial, verificada, para o “azeite” e para o “azeite Virgem Extra” foi, respectivamente, 0,38% e 0,82%.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

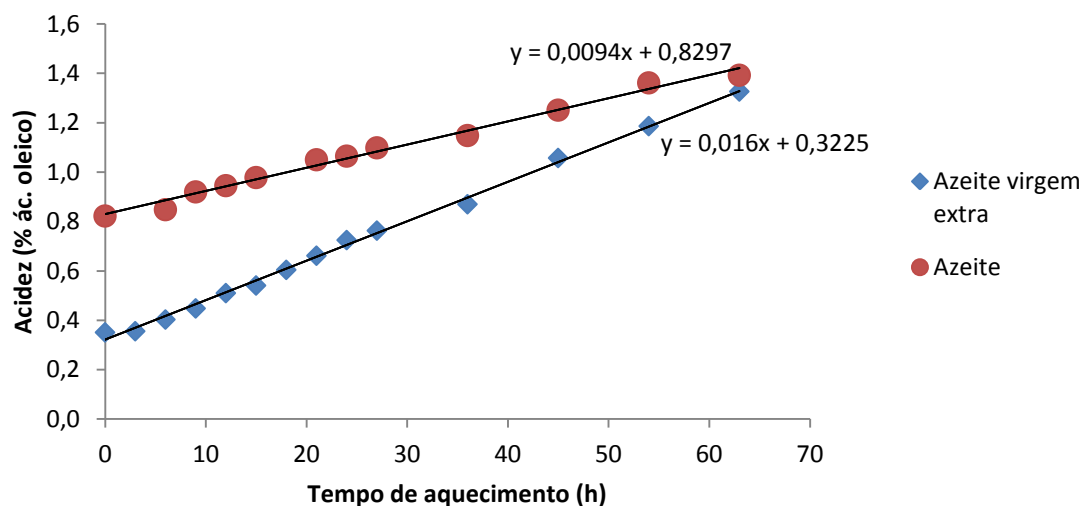


Figura 10: Evolução da acidez do “azeite” e do “azeite virgem extra” ao longo de 63 h de aquecimento a 180°C

No ensaio de aquecimento (fig. 10), ambos os Azeites atingiram, após 63 h de aquecimento a 180°C, uma acidez semelhante, perto de 1,3% de ácido oleico. A diferença é que, sendo a acidez inicial do “azeite virgem extra” (0,38%) menos de metade da do “azeite” (0,8%), o aumento foi mais acentuado para o “azeite Virgem extra” (0,016% de AGL/h) do que para o “azeite” (0,009% de AGL/h).

Este facto pode ser justificado com a remoção de pigmentos clorofilinos, com capacidade pró-oxidante, durante a refinação do azeite. A maior quantidade destes componentes no “azeite virgem extra” pode ser responsável por o maior aumento de acidez neste tipo de azeite.

Contudo, no ensaio com ciclos de fritura (fig. 11), ambos os azeites apresentavam comportamentos semelhantes, embora em graus de acidez diferentes, isto é, a velocidade de aumento da percentagem de ácido oleico é semelhante para os dois tipos de azeite (cerca de 0,006% de AGL/h). As razões explicativas do comportamento semelhante para o azeite tanto nos ensaios de aquecimento como nos ensaios de aquecimento com ciclos de fritura são-nos desconhecidas.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

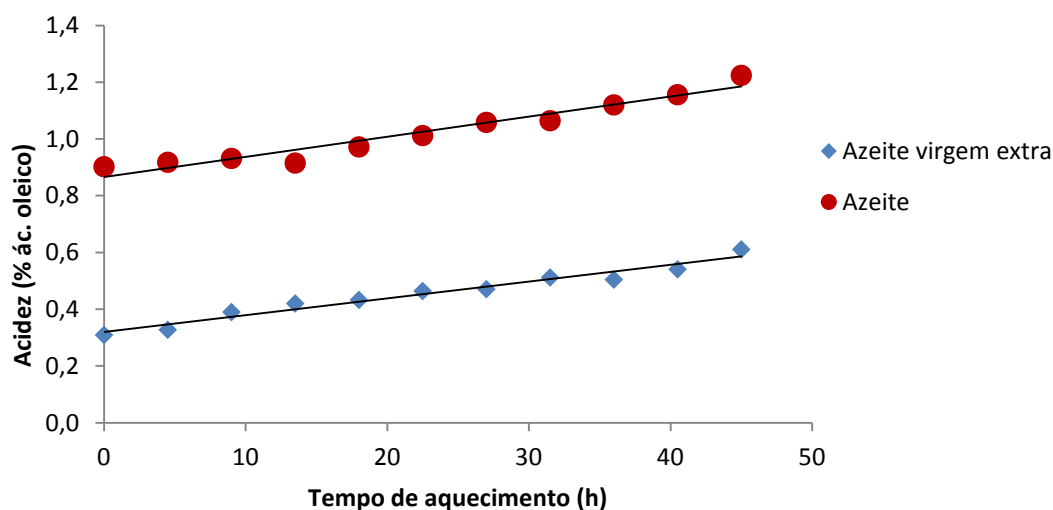


Figura 11: Evolução da acidez do azeite (AZ) e do azeite virgem extra (AVE) ao longo de 45 h de aquecimento com ciclos de fritura a 180°C

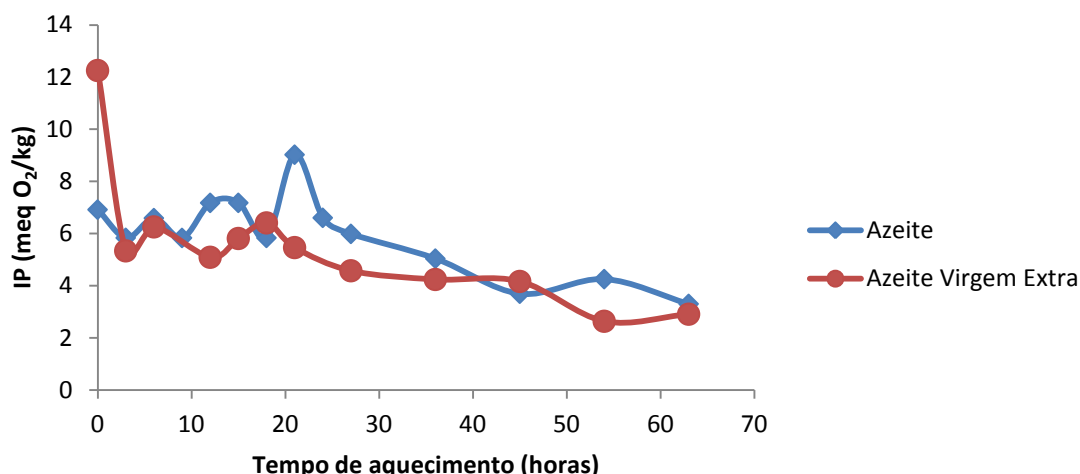
O valor da acidez do “azeite”, ao fim de 45 h de fritura (1,2%), é semelhante ao observado quando esse azeite foi submetido apenas a aquecimento durante 45 h; contudo os valores finais de acidez do “azeite virgem extra” (0,58%) são inferiores aos observados no ensaio só de aquecimento (aproximadamente 1%).

Ao se imergirem alimentos congelados verifica-se uma diminuição brusca da temperatura do azeite, o que faz que haja uma redução da velocidade de termoxidação. Também a grande quantidade de água nas batatas congeladas tende a evaporar quando estas são imersas no azeite a 180°C. Ao evaporar, essa água não contribui para a reacção de hidrólise (Tyagi e Vasishtha, 1996)

### 4.3. Índice de peróxidos

A oxidação dos lípidos consiste numa série de reacções autocatalíticas que produzem inúmeros compostos (Marmesat *et al.*, 2009). Os primeiros compostos a formarem-se são os Hidroperóxidos conjugados estando a sua formação relacionada com a susceptibilidade à oxidação dos ácidos gordos e com os níveis de antioxidantes presentes na gordura (Casal *et al.*, 2010).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS



**Figura 12:** Evolução do índice de peróxidos do azeite e azeite virgem extra durante o ensaio de aquecimento

Nos ensaios de aquecimento (fig. 12) há um aumento, nas primeiras horas, do Índice de Peróxidos (I.P.). Este facto deve-se ao aumento da velocidade de oxidação provocada pela temperatura elevada. Num segundo período, entre as 21h e as 63 h de aquecimento, e tal como Karakaya e Simsek (2011) observaram, verificou-se um ligeiro decréscimo do I.P. pois os hidroperóxidos conjugados são decompostos em produtos secundários de oxidação, que são moléculas com menores massas moleculares, algumas delas voláteis e responsáveis pelo cheiro a ranço (e.g. aldeídos, cetonas e ácidos gordos de cadeia curta). Deste modo, e segundo Morales *et al* (1997), não existe uma boa correlação do Índice de Peróxidos com a estabilidade oxidativa dos azeites, sendo necessário também o estudo dos compostos secundários de oxidação, por exemplo, pelo método da *p*-anisidina ou pela absorvência no ultravioleta a 270 nm (índice espectrofotométrico) (c.f. 4.4 e 4.5)

Ao longo dos ensaios de aquecimento com ciclos de fritura (fig. 13), verificou-se, geralmente, um valor de I.P. ligeiramente inferior no “azeite”, quando comparado com o “azeite virgem extra” para igual tempo de ensaio, tal como observado por Karakaya e Simsek (2011). Tal pode ser devido aos menores valores de I.P. no “azeite” (que contem azeite refinado) uma vez que estes compostos são eliminados durante por refinação (Casal *et al.*, 2010).

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

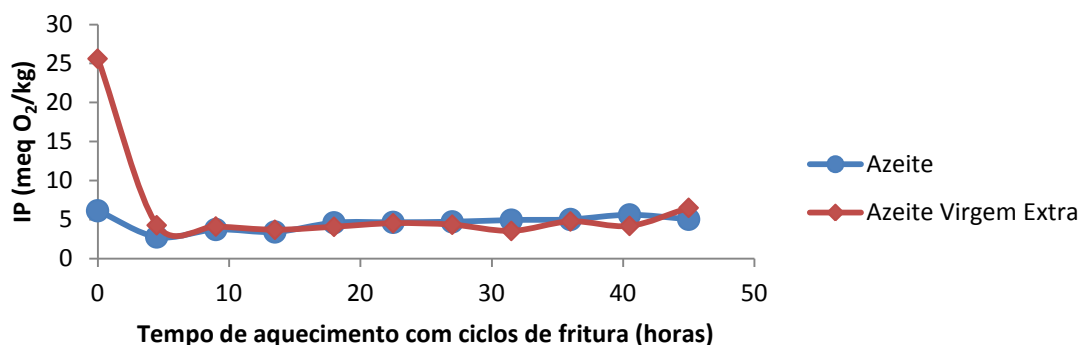


Figura 13: Evolução do índice de peróxidos do azeite e azeite virgem extra durante o ensaio de aquecimento com ciclos de fritura

No ensaio de fritura de batatas congeladas, verificou-se para ambos os azeites um decréscimo do I.P. ao fim da primeira fritura (4,5h) sendo este bastante mais acentuado no “azeite virgem extra”. Esta diminuição pode ser explicada por diminuição da velocidade de oxidação por abaixamento de temperaturas, hidrólise dos peróxidos em presença de H<sub>2</sub>O proveniente do alimento congelado e migração dos peróxidos para os alimentos.

### 4.4. Absorvências no Ultra-violeta

Este método permite-nos saber o estado de oxidação de um azeite através da quantificação de produtos primários e secundários de oxidação.

A absorvência a 232nm está relacionada com a formação de dienos conjugados de ácidos gordos polinsaturados, enquanto a de 270 nm é indicativa da presença de produtos primários e secundários de oxidação, incluindo trienos conjugados e compostos carbonilo (Casal *et al.*, 2010).

Segundo o Conselho Oleícola Internacional (2011), os valores máximos para o “azeite virgem extra” são 2,5 (k232) e 0,22 (k270) e para o “azeite” 0,9 (K270) e o k232 não é avaliado.

As duas amostras antes do aquecimento encontram-se dentro dos limites legais.

Na fig. 14 podemos observar que os valores de k232 aumentam rapidamente nas primeiras 3 horas, havendo depois um aumento muito pouco acentuado nos dois azeites com valores muito semelhantes entre estes.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

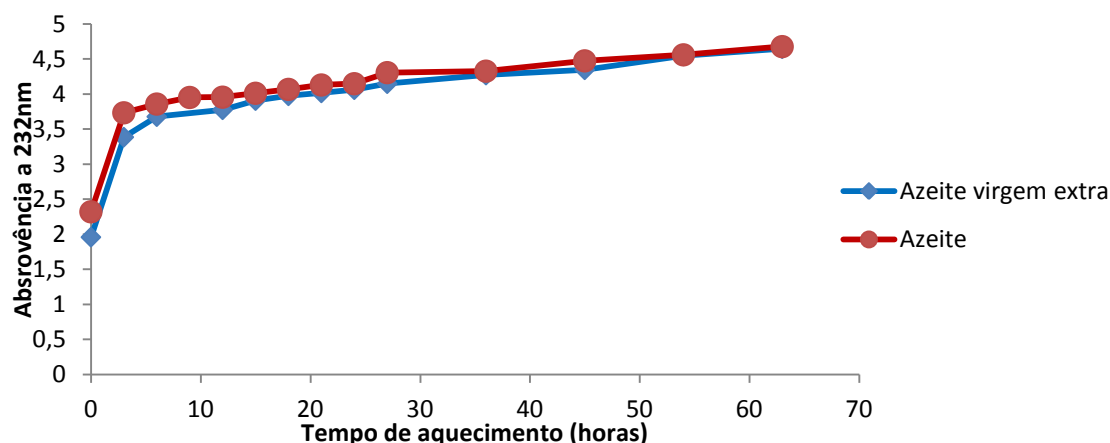


Figura 14: Evolução das absorvências a 232nm do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento

Este patamar pode ter origem num equilíbrio de compostos primários de oxidação formados, ou seja, o teor de compostos primários que se formam é praticamente o mesmo dos compostos que se decompõem e dão origem aos produtos secundários de oxidação.

No que diz respeito aos valores de  $k_{270}$  (fig. 15), verifica-se um aumento destes ao longo do tempo de aquecimento dos azeites. Este aumento está relacionado com a formação de produtos secundários de oxidação e de trienos conjugados (De Marco *et al.*, 2007).

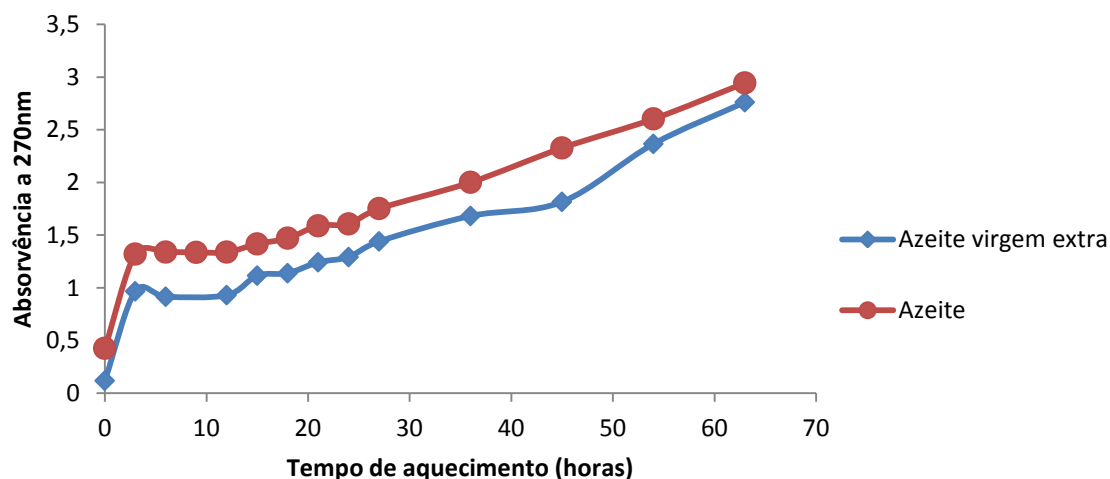


Figura 15: Evolução das absorvências a 270nm do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento

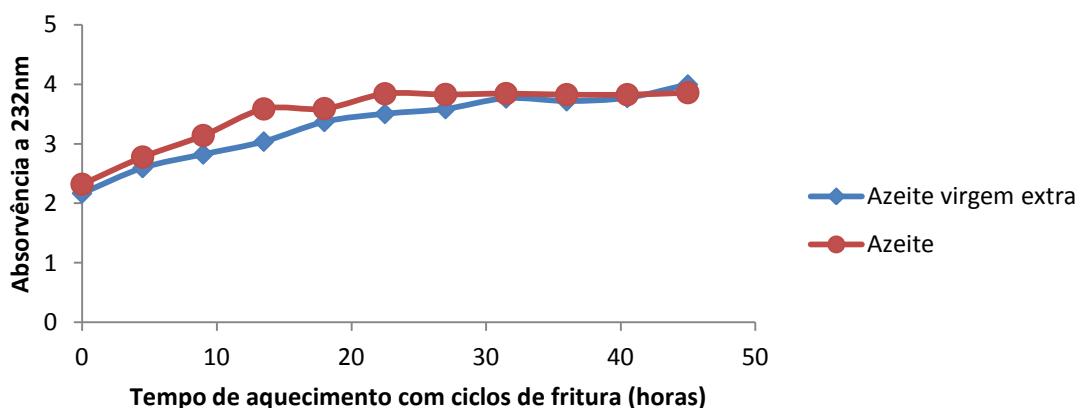
Como se pode observar na figura 15, este aumento é mais acentuado no “azeite” do que no “azeite virgem extra”. Este facto pode dever-se à presença no “azeite virgem

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

extra” de maior teor de antioxidantes naturais: 244 mg/kg de tocoferóis e 127 ppm de polifenóis totais, quando comparado com os valores apresentados no “azeite”, de 210 mg/kg e 100 ppm, respectivamente.

A diminuição de IP (c.f. 4.3) está assim explicada pelo aumento dos produtos secundários de oxidação relacionados com o  $k_{270}$ .

No ensaio de fritura (figuras 16 e 17) verifica-se, como era de esperar, um aumento nos dois parâmetros espectrofotométricos ao longo do aquecimento com ciclos de fritura. Contudo, este aumento não é tão rápido como o observado nos ensaios de aquecimento.



**Figura 16:** Evolução das absorvências a  $k_{232}$  do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura

Os valores de  $k_{232}$  (fig. 16) atingem valores de cerca de 4 no “azeite” e no “azeite virgem extra” após 20 e 30 horas de ensaio de fritura, respectivamente, enquanto este valor é atingido em ambos os azeites logo após 2 e 12 horas de aquecimento.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

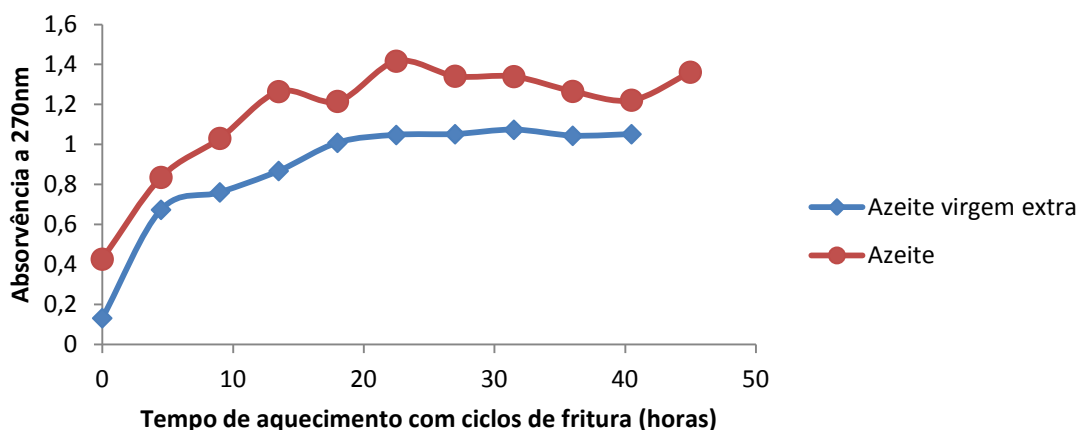


Figura 17: Evolução das absorvências a 270nm do azeite e azeite virgem extra ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura

Os valores de  $k_{270}$  (fig. 17) nas amostras de “azeite” e “azeite virgem extra” utilizadas nos ensaios de fritura são, também, sempre inferiores aos valores atingidos por esses azeites nos ensaios de aquecimento. Esta ocorrência, pode ser justificada com a diminuição, momentânea, da temperatura de fritura quando é inserido o alimento congelado, o que faz atrasar a termoxidação.

Tal como no ensaio de aquecimento dos azeites, ao longo dos ciclos de fritura, os valores das absorvências a 232nm e a 270nm são sempre superiores no “azeite”.

### 4.5. *p*-anisidina

Tal como referido anteriormente, os hidroperóxidos são compostos químicos de transição, que dão lugar a produtos secundários de oxidação (Marmesat *et al.*, 2009). Neste trabalho, estes produtos, foram quantificados pelo método da *p*-anisidina para além da absorvência a 270nm. Este método, apesar de ser uma determinação mais empírica, está bem correlacionado com o nível de produtos de oxidação secundários (Casal *et al.*, 2010).

Desta forma, utilizando os dois métodos em simultâneo, conseguimos ter uma melhor percepção do estado de oxidação dos azeites.

Inicialmente, nos ensaios de aquecimento (fig. 18), os valores do índice de *p*-anisidina das duas amostras encontram-se abaixo de 10 (3,3 no “azeite” e 1,8 no “azeite virgem extra”), indicativa da presença de baixos teores de produtos de oxidação secundária.



## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Ao longo do aquecimento, verifica-se um comportamento semelhante para ambos os azeites: o índice de *p*-anisidina aumenta com o tempo de aquecimento até se atingir um patamar por volta das 36h de aquecimento.

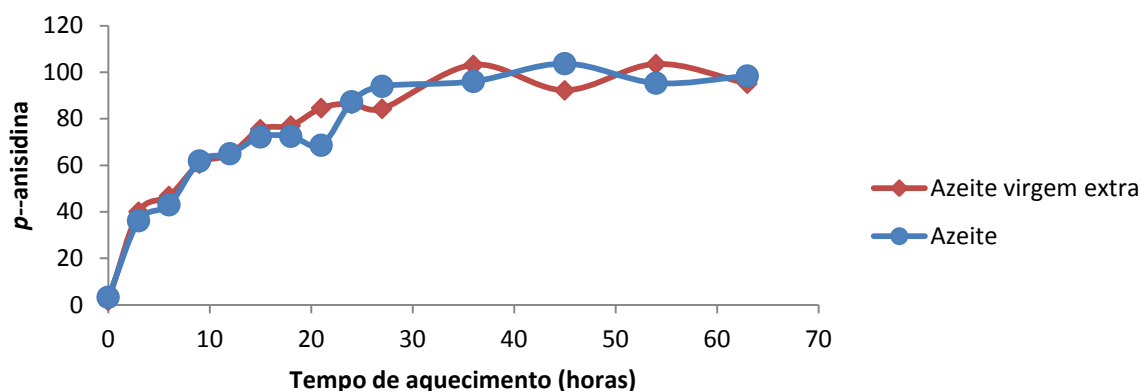


Figura 18: Evolução do valor de *p*-anisidina ao longo do ensaio de aquecimento

Nos ensaios de fritura (fig 19), verifica-se que o índice de *p*-anisidina aumenta com o tempo de aquecimento e com o número de frituras. Contudo, no ensaio com o azeite virgem extra, o aumento não é tão acentuado quando comparado com o ensaio do azeite. Após 45h de ensaios só de aquecimento, os valores do índice de *p*-anisidina para o “azeite virgem extra” e para o “azeite” foram cerca de 100; em contrapartida, nestes ensaios, o valor para o “azeite virgem extra” baixou para cerca de 50, enquanto o do “azeite” se manteve semelhante. A presença de antioxidantes naturais no “azeite virgem extra” pode explicar a sua maior estabilidade à termoxidação. Nos ensaios apenas de aquecimento a temperatura constante, a cerca de 180°C, pode ter levado a uma destruição destes compostos e, como tal, do poder antioxidante do azeite virgem.

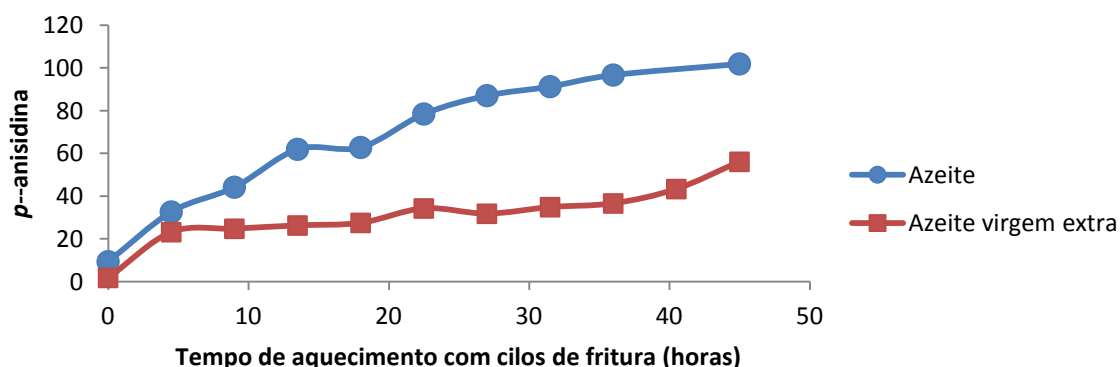


Figura 19: Evolução do valor de *p*-anisidina ao longo do ensaio de aquecimento com ciclos de fritura.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Tal como vimos anteriormente (c.f. 4.3), o Índice de Peróxidos mostra uma evolução contrária aos valores de *p*-anisidina, o que confirma a passagem de hidroperóxidos (produtos primários da oxidação) a produtos secundários de oxidação.

### 4.6. Composição em ácidos gordos

“A composição em ácidos gordos altera-se durante a fritura. Mais concretamente, o teor de ácidos gordos polinsaturados diminui e os ácidos gordos saturados aumentam. Como esperado, a diminuição mais significativa (>25%) ocorre nos ácidos gordos mais insaturados” (Perkins e Erickson, 1996).

No quadro 2 são apresentados os valores da composição em ácidos gordos dos dois tipos de azeite das várias amostras retiradas durante o ensaio de aquecimento.

Quadro 2: Evolução da composição em ácidos gordos dos azeites no ensaio de aquecimento

Tempo de aquecimento (h)	Saturados	C18:1	C18:2	C18:3	Trans
<b>AVE</b>	g/100g ácidos gordos				
<b>0</b>	18,26	73,47	4,78	0,64	0,03
<b>6</b>	19,34	73,04	4,25	0,47	0,18
<b>18</b>	20,43	73,18	3,27	0,26	0,54
<b>36</b>	21,92	72,98	2,19	0,11	1,17
<b>45</b>	22,82	72,55	1,82	0,07	1,48
<b>63</b>	24,41	71,6	1,27	0,03	2,01
<b>AZ</b>	g/100g ácidos gordos				
<b>0</b>	15,14	74,91	8,07	0,62	0,24
<b>6</b>	15,41	75,44	7,41	0,52	0,36
<b>18</b>	16,29	76,15	6,03	0,32	0,67
<b>36</b>	17,56	76,52	4,54	0,17	1,17
<b>45</b>	18,83	76,79	3,24	0,13	1,7
<b>63</b>	19,26	76,47	2,98	0,07	1,84

Podemos verificar que:

- Ambas as amostras apresentam inicialmente os valores dos vários ácidos gordos dentro dos limites legais do Regulamento CEE 2569/91;

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

- O azeite apresenta um maior teor de ácidos gordos polinsaturados, nomeadamente em ácido linoleico (C18:2), e maiores teores de isómeros *trans*. Estas diferenças resultam da operação de refinação a que este tipo de azeite é sujeito;
- Durante o aquecimento observa-se um decréscimo da percentagem de ácidos gordos insaturados e consequente aumento dos ácidos gordos saturados. Este fenómeno é mais acentuado nos ácidos gordos polinsaturados (linoleico e linolénico) devido à elevada susceptibilidade destes à oxidação;
- Aumento das formas *trans* como consequência da isomerização.

No ensaio de fritura de batata (quadro 3) estas alterações são menores embora sejam também visíveis. Estas observações podem ser explicadas com o arrefecimento que ocorre a cada ciclo de fritura, aquando da imersão das batatas fritas congeladas.

**Quadro 3: Evolução da composição em ácidos gordos dos azeites no ensaio de aquecimento com ciclos de fritura**

Tempo de aquecimento (h)	Saturados	C18:1	C18:2	C18:3	Trans
<b>AVE</b>	g/100g ácidos gordos				
<b>0</b>	18,21	73,66	4,68	0,62	0,01
<b>9</b>	18,5	73,3	4,75	0,58	0,03
<b>18</b>	19,05	72,69	4,78	0,53	0,06
<b>36</b>	19,03	72,61	4,95	0,46	0,11
<b>45</b>	18,86	72,76	5,1	0,4	0,12
<b>AZ</b>	g/100g ácidos gordos				
<b>0</b>	14,84	75,31	8,05	0,61	0,18
<b>9</b>	15,14	75,04	8,02	0,57	0,22
<b>18</b>	15,06	75,15	8,05	0,54	0,25
<b>36</b>	15,61	74,84	7,89	0,44	0,34
<b>45</b>	15,72	74,91	7,74	0,4	0,44

Ao longo destes ensaios de aquecimento com ciclos de fritura, verifica-se que as percentagens de ácidos gordos insaturados, ácido oleico (C18:1) e linoleico (C18:2)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

pouco se alteram e observa-se a diminuição do teor de ácido linolénico (C18:3) e aumento dos isómeros *trans*, provavelmente formados por oxidação deste último.

### 4.7. Compostos polares

Para um azeite ser rejeitado o critério adoptado, do ponto de vista legislativo, é o teor em compostos polares, que, em Portugal, não pode ser superior a 25% (Portaria Nº 1135/95). Este método tem sido reconhecido mundialmente como o método mais fidedigno de avaliar a deterioração dos óleos durante o aquecimento e fritura (Kalantzakis *et al.*, 2006) sendo considerado que o aumento do teor de compostos polares é proporcional à perda de qualidade do azeite e óleos (Shulte, 2004).

Nestes compostos, estão incluídos, os produtos da hidrólise (diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos gordos livres), da oxidação e derivados poliméricos, excluindo-se os compostos voláteis.

O “azeite virgem extra” e o “azeite” tinham, inicialmente, um teor de compostos polares de 2% e 4%, respectivamente.

Segundo este parâmetro, podemos concluir que o “azeite virgem extra” é mais estável que o “azeite” pois a formação de compostos polares é mais lenta, atingindo apenas às 24 horas de aquecimento o limite de 25%, enquanto o “azeite” atinge este valor às 19 horas de aquecimento (fig. 20)

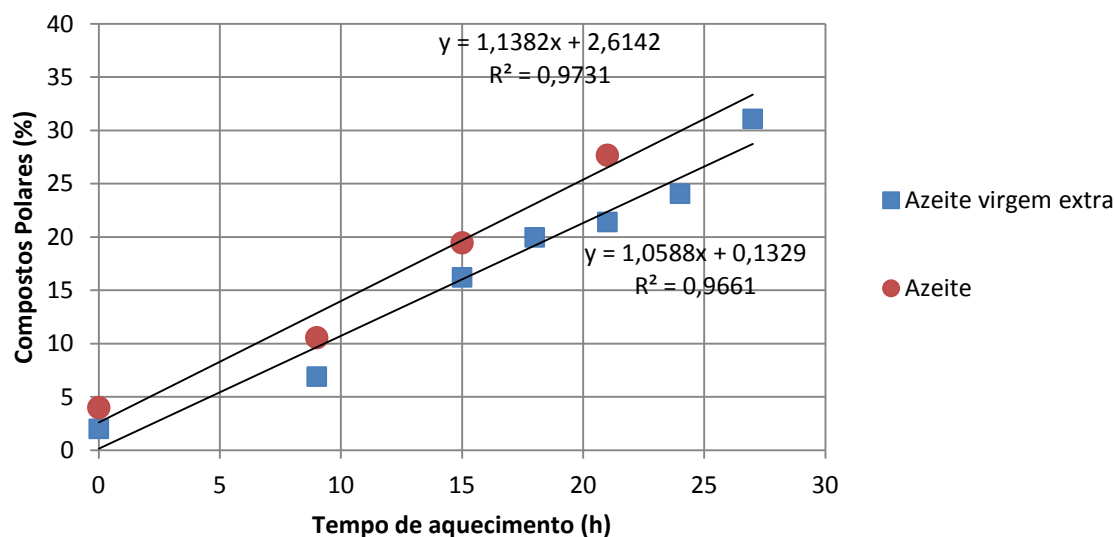


Figura 20: Evolução do teor de compostos polares durante o ensaio de aquecimento

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

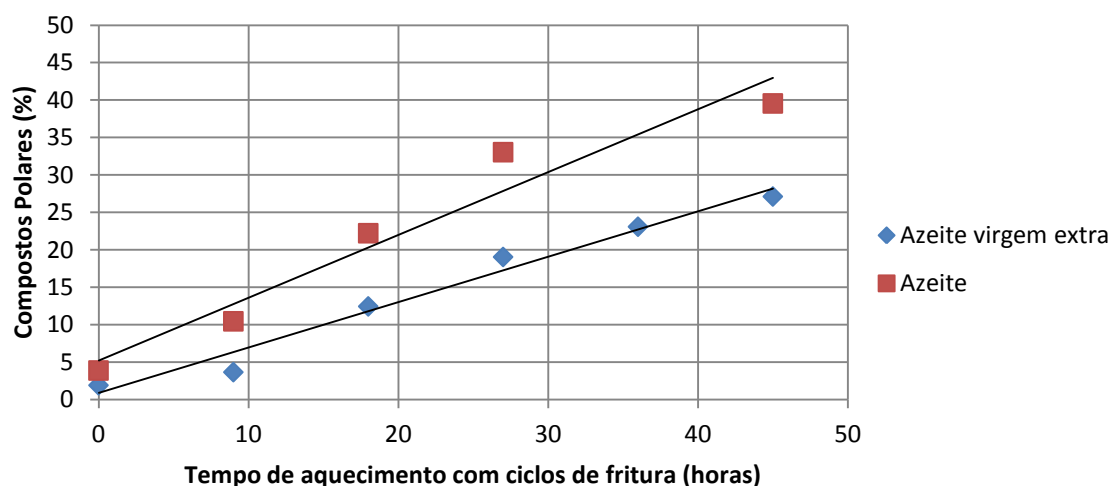
Os compostos polares mostraram aumentar linearmente em ambos os azeites, ao longo do aquecimento (fig. 20) de acordo com as equações seguintes:

- Azeite:  $cp = 1,14t + 2,61$ ;  $R^2 = 0,973$ ;
- Azeite Virgem Extra:  $cp = 1,06t + 0,133$ ;  $R^2 = 0,966$ ;

com cp= Compostos Polares; t = tempo em horas;  $R^2$  = coeficiente de correlação

Em ambos os azeites há um aumento linear, com um bom índice de correlação, entre o teor de compostos polares e o tempo de aquecimento, tal como em Sánchez-Gimeno *et al.*; 2008.

Nos ensaios de fritura o comportamento é semelhante, estando a diferença no tempo em que é atingido o limite de 25% de compostos polares. O “azeite virgem extra” atinge o limite às 40 horas, enquanto o “azeite” atinge este patamar às 21 horas de fritura. Esta diferença pode ser justificada com a diminuição da velocidade de oxidação, explicada pelo abaixamento da temperatura provocada a cada ciclo de fritura pelas batatas congeladas (fig. 21)



**Figura 21: Evolução do teor de compostos polares durante o ensaio de aquecimento com ciclos de fritura**

A diferente composição em antioxidantes naturais de ambos os azeites pode explicar esta diferença de tempos de vida útil dos azeites em termos legais. Estes constituintes do “azeite virgem extra” são praticamente eliminados quando o “azeite lampante” é

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

submetido à operação de refinação para depois poder ser misturado com azeite virgem na preparação do lote comercial designado por “azeite”.

### Comparação com a viscosidade

Se compararmos os valores de compostos polares, principal critério de avaliação de qualidade dos azeites, com a viscosidade dos resultados obtidos no ensaio de aquecimento (fig. 22), verificamos que os coeficientes de correlação estão perto da unidade confirmando assim a afirmação de Sánchez-Gimeno *et al.* (2008) de que a viscosidade é um bom indicador do nível de deterioração dos azeites sujeitos a aquecimento e fritura.

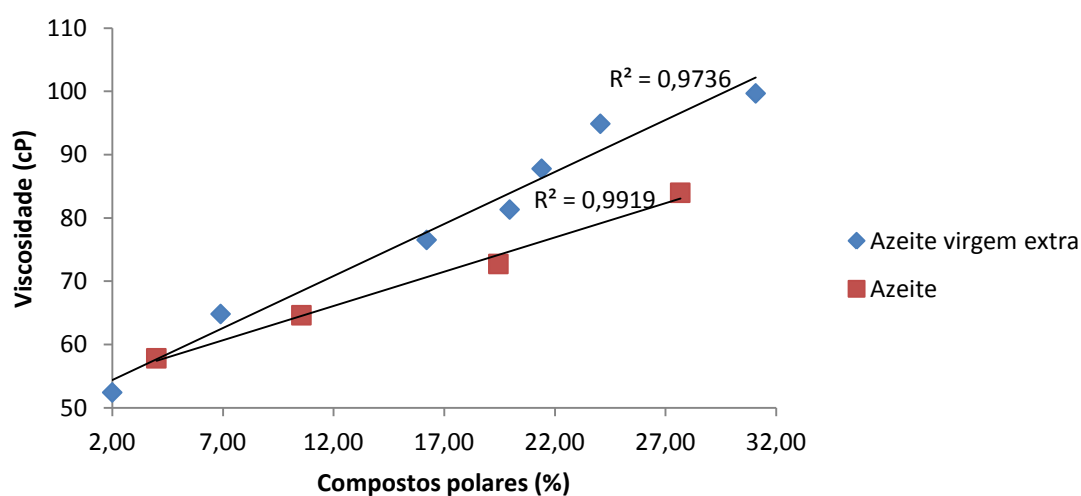


Figura 22: Comparação da viscosidade com os compostos polares

### 5. CONCLUSÕES

No início deste trabalho propusemo-nos avaliar as diferenças de comportamento de dois azeites, durante o aquecimento e fritura de batatas: o “azeite virgem extra” e o “azeite”. O primeiro é obtido unicamente por processos mecânicos e o azeite obtido por mistura de azeite virgem com azeite refinado.

Analisando os resultados obtidos nos ensaios experimentados, podemos concluir que a termoxidação é mais acentuada nos ensaios de aquecimento a 180°C do que nos ensaios de aquecimento com ciclos de fritura. Este facto deve-se à imersão das batatas congeladas, o que faz diminuir bruscamente a temperatura, havendo assim uma diminuição da velocidade das reacções degradativas.

O azeite virgem extra revelou maior estabilidade oxidativa do que o azeite, tanto ao longo dos ensaios de aquecimento como de aquecimento com ciclos de fritura. Este facto pode ser explicado pela maior quantidade de antioxidantes naturais no azeite virgem extra, uma vez que estes compostos são eliminados no processo de refinação durante a operação de desodorização.

Por estes motivos, podemos concluir que, o tempo de vida útil do azeite virgem extra é superior ao do azeite, o que faz com que economicamente se torne muito semelhante optar por um ou por outro no momento da compra. O factor decisivo deverá ser os benefícios para a saúde do azeite virgem extra em detrimento de outros azeites e óleos vegetais utilizados no processo de fritura. É este conhecimento que deve ser incrementado nos consumidores apelando aos benefícios para a saúde, económicos e de consumir um produto Português.

### 6. BIBLIOGRAFIA

- Aladedunye, F.A. e Przybylski, R. (2009). Protecting oil during frying: A comparative study. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111:893–901
- Andrikopoulos, N. K.; Kaliora, A. C.; Assimopoulou, A. N.; Papageorgiou, V. P. (2002). Inhibitory activity of minor polyphenolic and non-polyphenolic constituents of olive oil against the in-vitro LDL oxidation. *Journal of Medicinal Food*, 5: 1–7. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)
- Assmann, G.; de Backer, G.; Bagnara, S.; Betteridge, J.; Greplsi, G.; Fernández-Cruz, A.; Goatfredsen, J.; Jacotot, B.; Raoletti, R.; Renaud, S.; Ricci, G.; Roche, E.; Trautwein, E.; Urbianti, G.C.; Varela, G.; Williams, C. (1997). International Consensus Statement on olive oil and the Mediterranean diet: implications for health in Europe. The Olive Oil and the Mediterranean Diet Panel. *European Journal of Cancer Prevention* 6:418–421. (Citado em Gimeno *et.al.*, 2002).
- Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P. (2004). *Food Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. Springer-Verlag, Berlin. pp. 218–219.
- Beltrán, G.; Aguilera, M.P.; Del Rio, C.; Sanchez, S.; Martinez, L. (2005). Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chemistry*, 89:207–215
- Boskou, D. (1996). *Olive Oil – Chemistry and Technology*. AOCS Press. Champaign. Illinois. pp. 5-125
- Boskou, D. e Morton, I.D. (1975). Changes in the Sterol Composition of Olive Oil on Heating. *J. Sci. Food. Agric.* 26: 1149. (Citado por Boskou, 1996).
- Boskou, D. e Vlachopoulou, J. (1986) On the level of steryl esters in Olive Oil. *Lebensmiwiss u Technol.* 19: 156. (Citado por Boskou, 1996).
- Calapaj, R.; Chiricosta, S.; Saija, G.; Binova, V. (1993). Evaluation of Gas Chromatographic and Spectrophotometric Analytical Results to check the Presence of Seed Oils in Olive Samples. *Riv. Ital. Sost. Grasse.* 70: 585. (Citado por Boskou, 1996).
- Caruso, D.; Berra, B.; Giovanini, F.; Cortesi, N.; Fedeli, E.; Galli, G. (1999). Effect of virgin olive oil phenolic compounds on in vitro oxidation of human low density



## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

- lipoproteins. *Nutr.Metab. Cardiovasc. Dis*, 9: 102–107. (Citado por Gimeno *et al.*, 2002).
- Casal, S.; Malheiro, R.; Sendas, A.; Oliveira, B.; Pereira, J.A. (2010). Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food and Chemical Toxicology* 48: 2972-2979.
- Chazau-Gillig, S, (1994). The civilization of the olive tree and cereals. *Olivae*. 53: 14 (Citado por D. Boskou, 1996).
- Comandini, P.; Verardo, V.; Maiocchi, P.; Caboni, M.F. (2009). Accelerated oxidation: Comparative study of a new reactor with oxidation stability instrument. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111:933–940
- Covas, M. I. (2007) Olive oil and the cardiovascular system. *Pharmacological Research* 55(3): 175-186. (Citado em Gimeno *et.al.*, 2002).
- De Marco, E.; Savarese, M.; Parisini, C.; Battimo, I.; Falco, S.; Sacchi, R. (2007) Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109:237-246.
- Dias, S.M.C. (2009) Pasta de azeite versus azeite virgem extra. *Tese para a obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Alimentar*. U.T.L., I.S.A., Lisboa.
- Endo, Y.; Usuki, K.; Kaneda, T. (1984). Antioxidant effects of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61:781–784. (Citado por Beltrán *et al.*, 2005)
- Fiorino, P. and F. Nizzi Griffi. (1992). The spread of olive farming. *Olivae*. 44: 9. (Citado por D. Boskou, 1996)
- Fakourelis, N.; Lee, E. C.; Min, D. B. (1987). Effects of chlorophylls and b-carotene on the oxidation stability of olive oil. *Journal of Food Science*, 52:234–235. (Citado por Beltrán *et al.*, 2005)
- Gertz, C., 2000. Chemical and Physical parameters as quality indicator of used frying fat. *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 (8–9):566– 572. (Citado em Kalogianni *et al.*, 2011).
- Gimeno, E.; Castellote, A.I.; Lamuela-Ravento's, R.M.; De la Torre, M.C.; López-Sabater, M.C. (2002). The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics,  $\alpha$ -tocopherol, and b-carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry* 78: 207-211.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

- Gottstein, T. e Grosch, W. (1990). Model study of different antioxidant properties of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -tocopherol in fats. *Fat Science and Technology*, 92:139–144. (Citado em Beltrán *et al.*, 2005)
- Gray, J.I. (1978). Measurement of lipid oxidation: A review. *J Am Oil Chem Soc.* 55:539–546. (Citado em Comandini *et al.*, 2009).
- Grob, K.; Lanfranchi, M.; Mariani, C. (1990). Evaluation of Olive Oils through the Fatty Alcohols, the Sterols and their Esters by Coupled LC-GC. *J. Am. Oil Chem.* 67: 626. (Citado por Boskou, 1996).
- Guillén, M.D. e Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data *versus* peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.* 77:503–510. (Citado em Comandini *et al.*, 2009).
- Gunstone, F.D. (1984) Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *J Am Oil Chem Soc.* 61:441–447. (Citado em Comandini *et al.*, 2009).
- Gutiérrez, R.; Gonzales-Quijano, F.; Dobarganes, M.C.; 1988. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D. (Eds.), *Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp. 141–154. (Citado em Kalogianni *et al.*, 2011).
- Hudson B.J.F. e Ghovami, M. (1984) Phospholipids as antioxidant synergists for tocopherols in the autoxidation of edible oils. *Lebensm. Wiss. Technol.* 17: 191-194. (Citado por Velasco e Dobarganes, 2002).
- Jialal, L.; Fuller, C. J.; Huet, B. A. (1995). The effect of  $\alpha$  tocopherol supplementation on LDL-oxidation: A close response study. *Arteriosclerosis and Thrombosis*, 15:190–198. (Citado em Beltrán *et al.*, 2005)
- Kalogeropoulos, N.; Mylona, A.; Chiou, A.; Ioannou, M.S.; Andrikopoulos, N.K. (2007) Retention and distribution of natural antioxidants ( $\alpha$ -tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after shallow frying of vegetables in virgin olive oil. *LWT* 40: 1008-1017.
- Kalantzakis, G.; Blekas, G.; Pegklidou, K.; Boskou, D. (2006). Stability and radical scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108:329-335.

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

- Kalogianni, E.P.; Karapantsios, T.D.; Miller, R. (2011). Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. *Journal of Food Engineering* 105:169-179.
- Karakaya, S.; Simsek, S. (2011). Changes in Total Polar Compounds, Peroxide Value, Total Phenols and Antioxidant Activity of Various Oils Used in Deep Fat Frying. *J Am Oil Chem Soc.* 88: 1361–1366.
- Keys, A. (1995). Mediterranean diet and public health: personal reflections. *American Journal of Clinical Nutrition*, 61: 1321S–1323S. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)
- Kiritsakis, A e Markakis, P. (1987). Olive Oil: A Review. In: *Advances in Food Research*. Ed. Chichester, C.O.; Academic Press Inc., San Diego, pp 453-472. (Citado em Dias, 2009).
- Kochhar, S.P. (1993). Oxidative Pathways to the Formation of Off-Flavours. In: *Food taints and off-flavours*. Ed. Saxby, M. J.; Chapman & Hall, London, pp 168-225. (Citado em Dias, 2009).
- Kochhar, S.P. (2001). The composition of frying oils. In: *Frying. Improving Quality*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, pp. 87–114. (Citado em Casal *et al.*, 2010)
- Marmesat, S.; Morales, A.; Velasco, J.; Ruiz-Méndez, M.V.; Dobarganes, M.C. (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas y aceites* 60:155-160.
- Mancini, M., Parfitt, V. J., & Rubba, P. (1995). Antioxidants in the Mediterranean diet. *Canadian Journal of Cardiology*, 11:105G–109G. (Citado em Gimeno *et.al.*, 2002).
- Mensink, R.P.; Katan, MB. (1992). Effect of dietary fatty acids on serum lipids and lipoproteins. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 12: 911–919. (Citado por Visioli *et al.*, 2002).
- Meydani, S. N.; Meydani, M.; Blumberg, J. B.; Leka, L. S.; Siber, G.; Loszewski, R.; Thompson, C.; Pedrosa, M. C.; Diamond, R. D.; Stollar, B. D. (1997). Vitamin E supplementation and in vivo immune response in healthy elderly subjects. A randomized controlled trial. *Journal of the American Medical Association*, 277:1380–1386. (Citado em Beltrán *et al.*, 2005)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

- Meydani, S. N. e Tengerdy, R. P. (1993). Vitamin E and immune response. In: Vitamin E and health disease. L. Packer & J. Fuchs, Marcel Dekker, New York pp. 549-561). (Citado em Beltrán *et al.*, 2005)
- Mínguez, M. I.; Rejano, J. L.; Gandul, B.; Higinio, A.; Garrido, J. (1991). Colour pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68: 669–671. (Citado por Beltrán *et al.*, 2005)
- Morales, M. T.; Rios, J. J.; Aparicio, R. (1997). Changes in the Volatile Composition of Virgin Olive Oil during Oxidation: Flavors and Off-Flavors. *J. Agric. Food Chem.* 45: 2666-2673.
- Morchio, G.; De Anreis, R.; Fedeli, E. (1987). Investigations on Total Sterols Content in the Olive Oil and Their Variation during the Refining Process. *Riv. Ital. Sost. Grasse*. 64: 185. (Citado por Boskou, 1996).
- Naz, S.; Siddiqi, R.; Sheikh, H.; Asad Sayeed, S. (2005). Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International* 38:127–134.
- Norma Portuguesa, NP 1819 (1984). *Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do índice de p-anisidina*,
- Norma Portuguesa, NP 903 (1972). *Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do índice de acidez e da acidez*.
- Norma Portuguesa, NP 904 (1972). *Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do índice de peróxidos*.
- Norma Portuguesa, NP 970 (1986). *Gorduras e óleos comestíveis. Absorvências no ultravioleta*.
- Norma Portuguesa, NP EN ISO 8420 (1996). *Óleos e gorduras de origem animal e vegetal. Determinação do teor de compostos polares*.
- Paganuzzi, V. (1985) Influence of Origin and Conservation on the Sterolic Composition of Nontreated Olive Oils, III. *Riv. Ital. Sost. Grasse*. 62: 399. (Citado por Boskou, 1996).
- Paul, S. e Mittal, G. S. (1997). Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(7):635–662. (Citado em Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Percival, M. (1998). Antioxidants. *Clinical Nutrition Insight*, 31:1–4. (Citado em Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

Perkins, E.G. e Erickson, M.D. (1996) *Deep Frying – Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*. AOCS Press. Champaign. Illinois. pp 6-144.

Pokorny J (2002) Frying. In: *The nutrition handbook for food processors*. Henry CJK, Chapman C. CRC Press, New York.

Ragazzi, E. e Veronesse, G. (1973). Research in the phenolic components of olive oils. *Riv. Ital. Sost. Grasse* vol L: 443–452. (Citado por Gimeno *et al.*, 2002).

Rico, F.R. e Sánchez M.C.R., 2006. *Look for diagnosis*. Universidade de Alicante. Disponível em:

[http://www.lookfordiagnosis.com/mesh\\_info.php?term=Triglic%C3%A9ridos&lang=2](http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Triglic%C3%A9ridos&lang=2).

Acesso em: 2012/08/06

Sánchez-Gimeno, A.C.; Negueruela, A.I.; Benito, M.; Vercet, A.; Oria, R. (2008) Some physical changes in Bajo Aragón extra virgin olive oil during the frying process. *Food Chemistry* 110:654-658.

Schäfer-Schuchardt, H. (1996). *Enciclopedia Mundial del Olivo*. Conselho Oleícola Internacional. Madrid. Espanha, 84-177

Shulte, E. (2004). Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106:772-776.

Simopoulos, A. P. (2001). The Mediterranean diets: what is so special about the diet of Greece? The scientific evidence. *Journal of Nutrition*, 131: 3065S–3073S. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

Soler-Rivas, C.; Espin, J. C.; Wichers, H. J. (2000). Oleuropein and related compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80: 1013–1023. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

Stampfer, M. J.; Hennekens, C. H.; Manson, J. E.; Colditz, G. A.; Rosner, B.; Willet, W. C. (1993). A prospective study of vitamin E supplementation and risk of coronary disease in women. *New England Journal of Medicine*, 328:1444–1449. (Citado em Beltrán *et al.*, 2005)

## UTILIZAÇÃO DO AZEITE NA FRITURA DE ALIMENTOS

Stier, R.F., 2004. Tests to monitor the quality in deep-frying fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 106 (11):766–771. (Citado em Kalogianni *et al.*, 2011).

Tapiero, H.; Tew, K. D.; Nguyen, B. G.; Mathe, G. (2002). Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies? *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 56: 200–207. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

Tyagi, V.K. e Vasishta, A.K., 1996. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (4):499–506.

Trichopoulou, A. e Lagiou, P. (1997). Healthy traditional Mediterranean diet: an expression of culture, history and lifestyle. *Nutrition Reviews*, 55: 383–389. (Citado por Kalogeropoulos *et al.*, 2007)

Velasco, J. e Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 661-676.

Visioli, F.; Poli, A.; Galli, G. (2002). Antioxidant and Other Biological Activities of Phenols from Olives and Olive Oil. *Medicinal Research Reviews* 22: 65-75.

Varela, G. e Ruiz-Roso, B., 2000. Some nutritional aspects of olive oil. In: Handbook of Olive Oil. Analysis and Properties. Harwood, J., Aparicio, R. Aspen Publisher, Inc., Gaithersburg, Maryland, pp. 565–580. (Citado em Casal *et al.*, 2010).